Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ

Рекомендовано УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 011000 – Химия и по направлению 510500 – Химия



Издательство
«ЭКЗАМЕН»

МОСКВА
2005

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
О75

Коллектив авторов:

Еремин В.В. – доцент химического факультета МГУ, доктор физико-математических наук, лауреат Премии Президента РФ в области образования;

Каргов С.И. – доцент химического факультета МГУ, кандидат химических наук;

Успенская И.А. – доцент химического факультета МГУ, кандидат химических наук;

Кузьменко Н.Е. – профессор химического факультета МГУ, доктор физико-математических наук, лауреат Премии Президента РФ в области образования;

Лунин В.В. – академик РАН, профессор химического факультета МГУ, доктор химических наук, лауреат Премии Президента РФ в области образования.

Рецензенты: профессор Коробов М.В., профессор Собянин В.А.

О75 **Основы** физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. — М.: Издательство «Экзамен», 2005. — 480 с. (Серия «Классический университетский учебник»)

ISBN 5-472-00834-4

Книга представляет собой краткий курс современной физической химии. Она построена по классическому принципу: каждый параграф начинается с изложения теоретического материала, за которым следуют примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения. Всего в книге содержится около 800 задач по основным разделам физической химии. Ко всем расчетным задачам даны ответы или указания к решению. В приложении приведена вся необходимая для решения задач информация: таблицы термодинамических и кинетических данных, список основных физико-химических формул и математический минимум.

Книга предназначена для студентов и преподавателей университетов, а также химических, биологических и медицинских вузов.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73

Издательство ***«ЭКЗАМЕН»*** ИД № 05518 от 01.08.01
Гигиенический сертификат № 77.99.02.953.Д.005320.08.04 от 12.08.2004 г.

Подписано в печать с диапозитивов 20.05.2005.
Формат 70x108/16. Гарнитура «Таймс». Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 21,77.
Усл. печ. л. 42,0. Тираж 5000 экз. Заказ №

Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, том 2; 953005 — книги, брошюры, литература учебная

105066, Москва, ул. Александра Лукьянова, д. 4, стр. 1;
www.examen.biz

ISBN 5-472-00834-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемый читатель!

Вы открыли одну из замечательных книг, изданных в серии «Классический университетский учебник», посвященной 250-летию Московского университета. Серия включает свыше 150 учебников и учебных пособий, рекомендованных к изданию Учеными советами факультетов, редакционным советом серии и издаваемых к юбилею по решению Ученого совета МГУ.

Московский университет всегда славился своими профессорами и преподавателями, воспитавшими не одно поколение студентов, впоследствии внесших заметный вклад в развитие нашей страны, составивших гордость отечественной и мировой науки, культуры и образования.

Высокий уровень образования, которое дает Московский университет, в первую очередь обеспечивается высоким уровнем написанных выдающимися учеными и педагогами учебников и учебных пособий, в которых сочетаются как глубина, так и доступность излагаемого материала. В этих книгах аккумулируется бесценный опыт методики и методологии преподавания, который становится достоянием не только Московского университета, но и других университетов России и всего мира.

Издание серии «Классический университетский учебник» наглядно демонстрирует тот вклад, который вносит Московский университет в классическое университетское образование в нашей стране и, несомненно, служит его развитию.

Решение этой благородной задачи было бы невозможным без активной помощи со стороны издательств, принявших участие в издании книг серии «Классический университетский учебник». Мы расцениваем это как поддержку ими позиции, которую занимает Московский университет в вопросах науки и образования. Это служит также свидетельством того, что 250-летний юбилей Московского университета – выдающееся событие в жизни всей нашей страны, мирового образовательного сообщества.

В. Садовничий

Ректор Московского университета
академик РАН, профессор *В.А. Садовничий*

Оглавление

Предисловие

Предлагаемая вашему вниманию книга представляет собой учебник по физической химии, предназначенный, главным образом, для студентов и преподавателей университетов. Она обобщает многолетний опыт преподавания физической химии студентам естественнонаучных факультетов Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Безусловное влияние на отбор материала и характер его изложения оказало общение авторов со студентами и преподавателями факультетов МГУ. От классических учебников по физической химии наша книга отличается тем, что, во-первых, теоретический материал представлен в сжатом и весьма концентрированном виде, и, во-вторых, он подкреплен большим количеством примеров, задач и упражнений. Для тех, кто хочет более тщательно изучить отдельные теоретические вопросы, мы составили подробный список литературы к каждой главе.

Предшественником данной книги послужил наш сборник «Задачи по физической химии» (М.: Экзамен, 2003). Постоянно используя его в работе, мы пришли к выводу, что изложенный в нем теоретический материал нуждается в серьезной переработке. Уровень этой переработки оказался настолько глубоким, что появилась фактически новая книга, в которой основной акцент сделан уже не на задачи, а на теоретические положения физической химии. Сильнее всего изменились разделы, посвященные основным положениям и прикладным аспектам химической термодинамики. Кроме того, добавлены совершенно новые разделы, в которых рассмотрены современные достижения науки в области нелинейной динамики и химической динамики в фемтосекундном диапазоне. При изложении теоретического материала мы старались быть логичными и стремились показать связь любых физико-химических результатов, приложений и формул с основами, то есть с фундаментальными законами химической термодинамики и химической кинетики.

Книга состоит из шести глав, охватывающих основные разделы курса физической химии, можно даже сказать «классические» разделы, имея в виду то обстоятельство, что не только в МГУ, но и в большинстве других университетов ряд разделов традиционной физической химии, таких как коллоидная химия, строение молекул, спектроскопия, имеют статус самостоятельных курсов.

Мы решили представить материал каждого параграфа в следующей последовательности:

1) теоретическое введение к каждому разделу, содержащее основные определения и формулы;
2) примеры решения задач;
3) задачи для самостоятельного решения.

Такая форма изложения, по нашему мнению, является оптимальной для проведения семинарских занятий и подготовки к экзамену по физической химии.

К большинству тем приведено по 20–30 задач различной степени сложности и по несколько примеров их решения. Во всех разделах мы стремились, по возможности, комбинировать расчетные и смысловые задачи. Многие задачи содержат «изюминку», то есть требуют глубокого понимания предмета, интуиции и некоторого воображения, а не просто подстановки чисел в известную формулу. Ко всем расчетным задачам приведены ответы или указания к решению. Некоторые задачи взяты из известных учебников и задачников по физической химии (см. список литературы), многие задачи – оригинальные разработки авторов. Разноплановость задач и различие в уровнях сложности позволяют нам надеяться, что этот сборник можно использовать не только в традиционных курсах физической химии, но и в близких по содержанию курсах, например общей или неорганической химии.

Мы стремились к тому, чтобы этот учебник был, по возможности, самодостаточным, и поэтому включили в приложение таблицы физико-химических данных и список наиболее часто используемых математических формул. Приложение содержит также список основных физико-химических формул, который пригодится студентам для экспресс-подготовки к экзамену.

Мы выражаем искреннюю благодарность профессору М.В. Коробову за критические замечания, учет которых позволил улучшить качество книги.

Авторы буду признательны за любые замечания, пожелания и предложения, которые можно присылать по адресу: **119992, Москва, В-234, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ** или по электронной почте:

vadim@educ.chem.msu.ru
kargov@phys.chem.msu.ru
ira@td.chem.msu.ru
nek@educ.chem.msu.ru
vvlunin@kge.msu.ru

В.В. Еремин
С.И. Каргов
И.А. Успенская
Н.Е. Кузьменко
В.В. Лунин

Апрель 2005 г.

Глава 1 Основы химической термодинамики

§ 1. Основные понятия термодинамики. Уравнения состояния

Основные понятия

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Объект изучения термодинамики – ***термодинамическая система*** – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые выбраны в рамках используемой модели. Системы бывают:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью ***термодинамических переменных***. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и

термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют *термодинамическими параметрами*. Различают переменные:

- *внешние*, которые определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например, массы или количества компонентов n, напряженность электрического поля E; число таких переменных ограниченно;
- *внутренние*, которые зависят только от свойств самой системы, например, плотность ρ, внутренняя энергия U; в отличие от внешних переменных, число таких свойств неограниченно;
- *экстенсивные*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем V, энергия U, энтропия S, теплоемкость C;
- *интенсивные*, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура T, плотность ρ, давление p. Отношение любых двух экстенсивных переменных является интенсивным параметром, например, парциальный мольный объем $\bar{V}$ или мольная доля x.

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идет о химическом составе, а в гетерогенных – о химическом и фазовом составе. В закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых – за счет переноса вещества через контрольную поверхность. Для того чтобы охарактеризовать качественный и количественный состав системы, недостаточно указать ее элементный состав (атомы каких элементов и в каких количествах находятся в системе). Необходимо знать, из каких реальных веществ (молекул, ионов, комплексов и т.п.) состоит система. Эти вещества называют *составляющими*. Выбор составляющих системы может быть не единственным, однако необходимо, чтобы:

- с их помощью можно было описать любые возможные изменения в химическом составе каждой из частей системы;
- их количества удовлетворяли определенным требованиям, например, условиям электронейтральности системы, материального баланса и т.п.

Составляющие и их количества могут изменяться при протекании химической реакции. Однако всегда можно выбрать некоторый минимальный набор веществ, достаточный для описания состава системы. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими*, или *компонентами*.

Среди термодинамических переменных выделяют *обобщенные силы* и *обобщенные координаты*. Обобщенные силы характеризуют состоя-

ние равновесия. К ним относят давление *p*, химический потенциал μ, электрический потенциал φ, поверхностное натяжение σ. Обобщенные силы – интенсивные параметры.

Обобщенные координаты – это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относятся объем *V*, количество вещества *n*, заряд *e*, площадь Ω. Все обобщенные координаты – экстенсивные параметры.

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет состояние системы. Различают следующие ***состояния*** термодинамических систем:

- *равновесное*, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии. При этом выделяют:
  - *устойчивое* (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;
  - *метастабильное* состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;
- *неравновесное* (*неустойчивое, лабильное*) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы;
- *стационарное*, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе имеются потоки.

Если состояние системы изменяется, то говорят, что в системе происходит термодинамический ***процесс***. Все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях. Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, а в обобщенном пространстве независимых термодинамических переменных, т.е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Процесс в термодинамике – это последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

Различают процессы:

- *самопроизвольные*, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;
- *несамопроизвольные*, происходящие только при затрате энергии;
- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;

- *необратимые*, или *неравновесные*, когда в результате процесса невозможно возвратить и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию.

В ходе процесса некоторые термодинамические переменные могут быть зафиксированы. В частности, различают изотермический (T = const), изохорный (V = const), изобарный (p = const) и адиабатический (Q = 0, δQ = 0) процессы.

Термодинамические функции разделяют на:

- *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: энергия U, энтальпия H, энергия Гельмгольца F, энергия Гиббса G, энтропия S. Термодинамические переменные – объем V, давление p, температуру T – также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода: теплота Q и работа W.

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);
- изменение функции при переходе из состояния **1** в состояние **2** определяется только этими состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;
- в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики. В настоящем издании мы исходим из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал).

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

☐ ***Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.***

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнодействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*. В статисти-

ческой физике показано, что относительная величина флуктуаций термодинамических величин имеет порядок $1/\sqrt{N}$, где N – число частиц в системе. Если считать, что относительные значения меньше 10^{-9} невозможно обнаружить экспериментально, то нижний предел для числа частиц в термодинамической системе составляет 10^{18}.

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике ***вообще нет понятия времени***.

Для того, чтобы использовать термодинамику для анализа реальных процессов, необходимо выработать некоторые практические критерии, по которым можно было бы судить о завершенности процесса, т.е. достижении равновесного состояния. Состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного на величину, меньшую, чем ошибка, с которой эта переменная измеряется. Релаксационный процесс можно считать закончившимся, если наблюдаемое свойство системы остается неизменным в течение времени, сопоставимого со временем релаксации по этой переменной. Так как в системе одновременно могут протекать несколько процессов, при рассмотрении условий достижения равновесия надо сопоставлять времена релаксации по разным переменным. Очень часто неравновесная в целом система оказывается равновесной по отношению к процессам с малыми временами релаксации, и их термодинамическое описание оказывается вполне корректным.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

- ***Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.***

Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой *температурой*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон – это постулат о существовании температуры. Транзитивностью обладает не только тепловое, но и любое другое равновесие (механическое, диффузионное и т.п.), но в термодинамике постулируется только термическое равновесие, а выравнивание всех остальных интенсивных переменных на контрольной поверхности является следствием этого постулата и второго закона термодинамики.

Уравнения состояния

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних переменных и температуры. Например, если система содержит K компонентов, занимает объем V и имеет температуру T, то при равновесии любые термодинамические характеристики этой системы, такие как количества и концентрации образовавшихся соединений, число фаз, давление, теплоемкость, коэффициент термического расширения и другие являются функциями не более, чем $(K + 2)$ независимых переменных. Если же система закрыта, т.е. не может обмениваться веществом с окружением, то для описания ее свойств достаточно двух независимых переменных. Отсюда следует вывод о существовании ***уравнения состояния*** термодинамической системы, связывающего внутренние переменные с внешними переменными и температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид:

(1.1) $$f(a,b,T) = 0 \text{ или } a = a(b,T),$$

где a – совокупность внутренних параметров, b – совокупность внешних параметров, T – температура.

Если внутренним параметром является давление, а внешним – объем, то уравнение состояния

(1.2) $$p = p(V,n,T)$$

называют *термическим*. Если внутренним параметром является энергия, а внешним – объем, то уравнение состояния

(1.3) $$U = U(V,n,T)$$

называют *калорическим*.

Количество независимых уравнений состояния равняется *вариантности* системы, т.е. числу независимых переменных, достаточных для описания термодинамического состояния равновесной системы (оно на единицу больше числа внешних переменных).

В случае закрытой системы в отсутствие внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 (V), соответственно, число уравнений состояния равно 2. Если открытая система содержит K компонентов и может изменять объем, то число внешних переменных составляет $K + 1$, а число уравнений состояния равно $K + 2$.

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описа-

ние. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально.

Самым простым уравнением состояния описывается идеальный газ – совокупность невзаимодействующих частиц точечного размера:

$$pV = nRT, \tag{1.4.а}$$

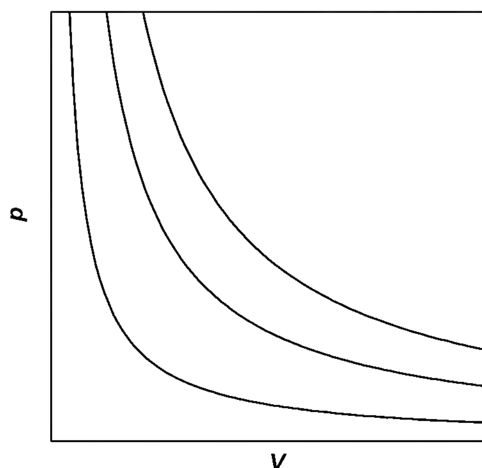
где R – универсальная газовая постоянная, или

$$pV_m = RT, \tag{1.4.б}$$

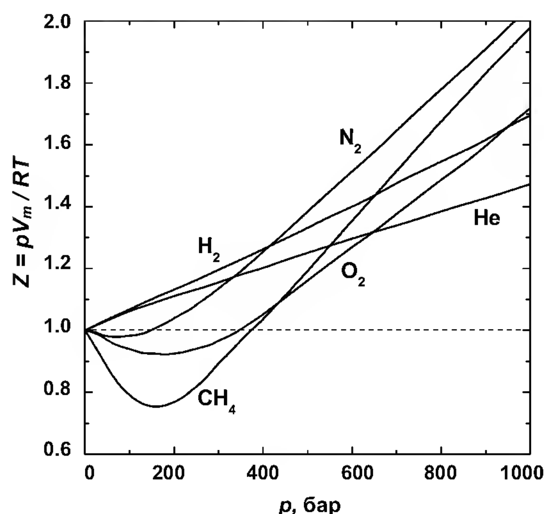
где $V_m = V/n$ – мольный объем газа (см. рис. 1.1).

Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Удобной мерой неидеальности является *фактор сжимаемости* $Z = pV_m/RT$, поскольку для идеального газа $Z = 1$ при любых условиях. На рис. 1.2 представлены факторы сжимаемости некоторых реальных газов как функции давления при 298 К (пунктир соответствует идеальному газу). Из рисунка видно, что при высоких давлениях для всех газов $Z > 1$, т.е. их труднее сжать, чем идеальный газ, поскольку в этой области преобладают силы межмолекулярного отталкивания. При низких давлениях для некоторых газов $Z < 1$, что объясняется преобладанием межмолекулярного притяжения. При $p \to 0$ эффект межмолекулярного взаимодействия исчезает, потому что длина свободного пробега молекул становится много больше расстояния между частицами, и для всех газов $Z \to 1$, т.е. в этих условиях все газы ведут себя почти идеально.



Изотермы идеального газа **Рис. 1.1**



Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К **Рис. 1.2**

В отличие от изотерм идеального газа (рис. 1.1), на изотермах реальных газов (рис. 1.3.а) наблюдаются горизонтальные участки, соответствующие процессу конденсации газа в жидкость. Давление, соответствующее горизонтальным участкам, когда жидкость и пар находятся в равновесии, называют *давлением насыщенного пара* жидкости при данной температуре. При повышении температуры длина этих участков уменьшается, и при *критической температуре* T_c на изотерме наблюдается точка перегиба – *критическая точка*. Она характеризуется *критической температурой* T_c, *критическим давлением* p_c и *критическим мольным объемом* V_c. Критические константы некоторых газов приведены в приложении (табл. П-2).

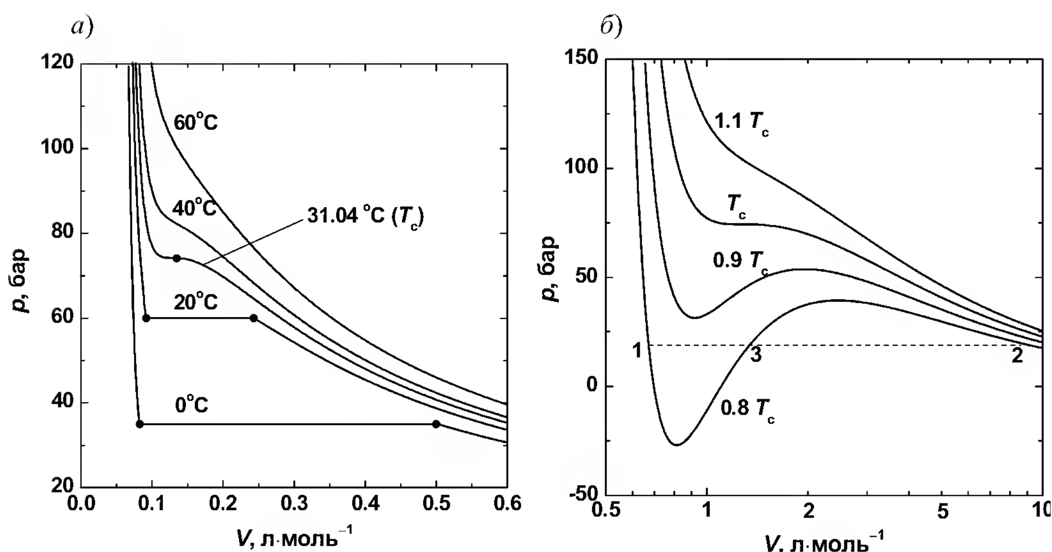


Рис. 1.3 *Изотермы CO_2: а) экспериментальные; б) рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса*

Для описания реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых межмолекулярные взаимодействия учитывают с помощью эмпирических параметров, индивидуальных для каждого газа. Некоторые уравнения состояния реальных газов приведены в табл. 1.1. Известно более ста подобных уравнений, отличающихся числом параметров, степенью точности и областью применимости. Выяснилось, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее 5 индивидуальных постоянных, не является достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне p, V, T, и все эти уравнения оказались непригодными в области конденсации газов. Из простых уравнений с двумя индивидуальными параметрами удовлетворительные результаты дают уравнения Бертло и Дитеричи (табл. 1.1).

Таблица 1.1 **Уравнения состояния реальных газов (для одного моля)**

Уравнение	Обычная форма	Приведенная форма	p_c	T_c	V_c	Z_c
Ван-дер-Ваальса (1873)	$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$\frac{8a}{27bR}$	$3b$	$\frac{3}{8}=0.375$
Дитеричи (1898)	$p=\frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$	$p_r=\frac{T_r e^{2-2/T_r V_r}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2b^2}$	$\frac{a}{4Rb}$	$2b$	$\frac{2}{e^2}=0.271$
Бертло (1900)	$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{TV^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12}\left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3}\left(\frac{2a}{3bR}\right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{3}{8}=0.375$
Битти-Бриджмена (1927)	$p=\frac{(1-\gamma)RT(V+\beta)-\alpha}{V^2}$, где $\alpha=a_0\left(1+\frac{a}{V}\right)$, $\beta=b_0\left(1-\frac{b}{V}\right)$, $\gamma=\frac{c_0}{VT^3}$					
Вириальное (1901) (Камерлинг-Оннес)	$p=\frac{RT}{V}\left(1+\frac{B_2}{V}+\frac{B_3}{V^2}+...\right)$					

Наиболее известным уравнением, описывающим одновременно свойства и газа, и жидкости, является уравнение Ван-дер-Ваальса:

(1.5.а)
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

или

(1.5.б)
$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Уравнение (1.5) – кубическое и, следовательно, имеет или три действительных корня, или один действительный и два мнимых. При температурах выше критической уравнение (1.5) имеет один действительный корень, и по мере повышения температуры кривые, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса, приближаются к гиперболам, соответствующим уравнению состояния идеального газа (рис. 1.3.б). При температурах ниже критической расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса дает волнообразные кривые с тремя действительными корнями, из которых только два (точки 1 и 2) физически осуществимы. Третий корень (точка 3) физически нереален, поскольку находится на участке кривой, соответствующем условию $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$. Согласно *построению Максвелла* для того, чтобы расчетная кривая соответствовала экспериментальной равновесной изотерме, нужно вместо волнообразной кривой провести горизонтальную прямую так, чтобы отсекаемые ею площади под кривой были равны.

В критической точке изотермы реальных газов имеют точку перегиба, координаты которой можно определить из условий

(1.6)
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0. \end{cases}$$

Эти уравнения позволяют связать индивидуальные постоянные уравнения с критическими параметрами газа (см. пример 1-3 и таблицу П-1 в Приложении).

Вводя безразмерные *приведенные переменные:* давление $p_r = p/p_c$, объем $V_r = V/V_c$ и температуру $T_r = T/T_c$, можно получить приведенное уравнение состояния реального газа, которое не содержит в явном виде индивидуальных постоянных (см. пример 1-3 и таблицу П-1).

Состояния разных веществ, имеющие одинаковые значения приведенных переменных, называют *соответственными*. Согласно *закону соответственных состояний*, если для рассматриваемых газов значения двух приведенных переменных одинаковы, должны совпадать и значения третьей приведенной переменной. Таким образом, уравнения состояния различных веществ, записанные в приведенных переменных, должны совпадать. Это утверждение эквивалентно постулату о существовании общего универсального приведенного уравнения состояния:

$$F(p_r, V_r, T_r) = 0. \quad \textbf{(1.7)}$$

Поскольку это уравнение не содержит в явном виде индивидуальных постоянных, оно должно быть применимо к любому газу. Закон соответственных состояний является общим утверждением, не связанным с конкретным видом уравнения состояния. На практике закон соответственных состояний приближенно выполняется для однотипных веществ, что позволяет, например, использовать для реальных газов обобщенные диаграммы сжимаемости (рис. 1.4).

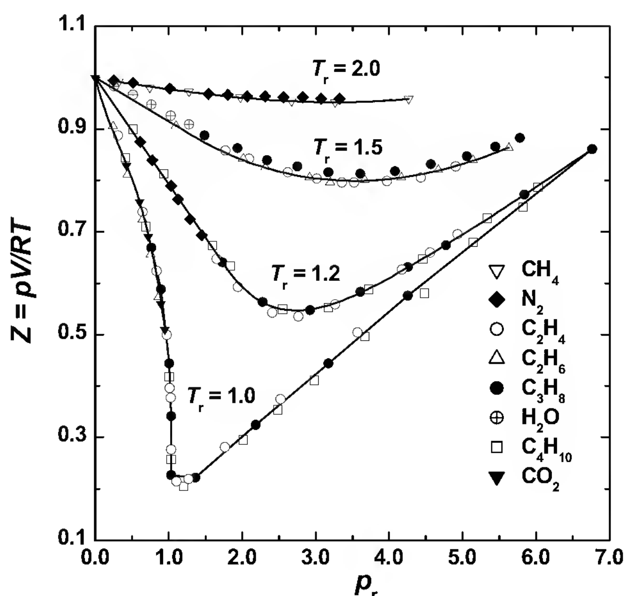


Рис. 1.4 *Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от приведенного давления при разных приведенных температурах*

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью *вириального уравнения состояния* – бесконечного ряда по степеням обратного объема:

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + ...\right) \quad \textbf{(1.8.a)}$$

или давления

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + B_2' p + B_3' p^2 + ...\right), \quad \textbf{(1.8.б)}$$

где B_i, B_i' – i-ые *вириальные коэффициенты*, которые зависят от природы газа и от температуры. Первый вириальный коэффициент равен 1. Так как в большинстве случаев $B_2/V >> B_3/V^2 >> ...$, при описании экспериментальных данных ограничиваются вторым вириальным коэффициентом. При низких температурах $B_2 < 0$, с ростом температуры его

значение проходит через ноль, затем становится положительным, достигает максимума и далее очень медленно убывает. При высоких температурах B_2 и все последующие вириальные коэффициенты стремятся к нулю (рис. 1.5). Температура, при которой $B_2 = 0$, называется *температурой Бойля*. При этой температуре фактор сжимаемости реального газа близок к 1 при любых давлениях. Значения вторых вириальных коэффициентов некоторых газов при разных температурах приведены в приложении (табл. П-3).

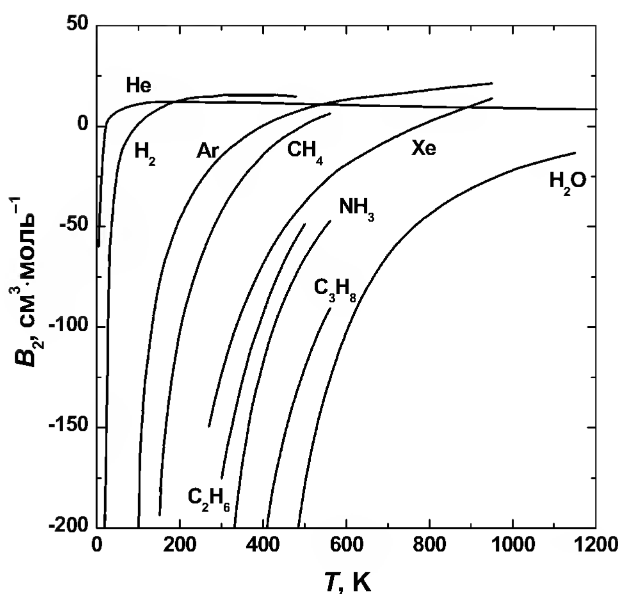


Рис. 1.5 *Зависимость второго вириального коэффициента некоторых газов от температуры*

Термическое уравнение состояния можно определить экспериментально, изучая, например, зависимость объема фазы от температуры и давления. При этом получают величины, называемые *термическими коэффициентами:*

(1.9.а) $$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V_0,$$

где β – изотермический коэффициент сжимаемости,

(1.9.б) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0,$$

где α – изобарный коэффициент расширения, V_0 – объем при $T = 0$ K.

К термическим коэффициентам относится также частная производная

(1.9.в) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p,$$

где γ – изохорный коэффициент давления.

Последнюю величину для конденсированной фазы нельзя измерить экспериментально, так как невозможно нагреть тело, чтобы не изменился его объем или объем оболочки, в которую оно помещено. Коэффициент γ можно рассчитать, используя цепочечное соотношение Эйлера (см. Приложение IV):

(1.10) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1,$$

откуда

(1.11) $$\gamma = \frac{\alpha}{\beta p}.$$

Если известны термические коэффициенты, то *уравнение состояния конденсированной фазы* можно получить, интегрируя дифференциальное уравнение

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT. \qquad \textbf{(1.12)}$$

Уравнение состояния идеального газа и вириальное уравнение состояния реального газа можно вывести методами статистической термодинамики (см. § 16).

ПРИМЕРЫ

Пример 1-1. Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

Решение. Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моля:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

При больших объемах вторым слагаемым в правой части можно пренебречь: $a/V^2 \to 0$. В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной b: $V - b \to V$. В пределе получаем уравнение состояния идеального газа:

$$p \xrightarrow{V\to\infty} \frac{RT}{V}.$$

Пример 1-2. Найдите вириальные коэффициенты B_i для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. В уравнении Ван-дер-Ваальса выделим сомножитель RT/V:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V}\left(\frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}\right).$$

Если разложить первое слагаемое в скобке в ряд по степеням b/V, получим:

$$p = \frac{RT}{V}\left(\sum_{n=0}\left(\frac{b}{V}\right)^n - \frac{a}{RTV}\right).$$

Из этого разложения следует, что второй вириальный коэффициент газа Ван-дер-Ваальса зависит от температуры:

$$B_2 = b - \frac{a}{RT},$$

а остальные постоянны: $B_n = b^{n-1}$.

Пример 1-3. Найдите критические параметры и приведенное уравнение состояния для газа Дитеричи.

Решение. Запишем уравнение Дитеричи в виде:

$$p(V-b) = RT\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

и продифференцируем левую и правую части этого уравнения два раза по объему при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (V-b) + 2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = RT\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)\cdot\left(\frac{a^2}{R^2T^2V^4} - \frac{2a}{RTV^3}\right)$$

и учтем, что в критической точке первая и вторая производные равны 0:

$$\frac{a^2}{R^2T^2V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

откуда находим:

$$T_c V_c = \frac{a}{2R}.$$

Если продифференцировать обе части уравнения состояния по объему один раз с учетом равенства нулю первой производной, то можно найти второе соотношение между критическими объемом и температурой:

$$p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (V-b) = \frac{a}{RTV^2} RT\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) = \frac{ap(V-b)}{RTV^2},$$

откуда

$$RT_c V_c^2 = a(V_c - b).$$

Подставляя сюда первое найденное соотношение для критических параметров, получим:

$$V_c = 2b, \qquad T_c = \frac{a}{4Rb}.$$

И, наконец, подставляя эти параметры в уравнение состояния, находим критическое давление:

$$p_c = \frac{a}{4b^2e^2}.$$

Для вывода приведенного уравнения состояния подставим в уравнение Дитеричи приведенные переменные:

$$p = p_{\text{r}}\frac{a}{4b^2e^2}, \qquad V = 2bV_{\text{r}}, \qquad T = T_{\text{r}}\frac{a}{4Rb}.$$

В результате получаем приведенное уравнение Дитеричи, не содержащее индивидуальных параметров:

$$p_{\text{r}}(2V_{\text{r}} - 1) = T_{\text{r}} \cdot \exp\left(2 - \frac{2}{V_{\text{r}}T_{\text{r}}}\right).$$

Пример 1-4. Выведите уравнение состояния кристаллического вещества, если известно, что термические коэффициенты равны $\alpha = \frac{a + cp}{V_0}$ и $\beta = \frac{b - cT}{V_0}$, где *a, b, c* – некоторые постоянные величины.

Решение. Запишем уравнение состояния данной фазы в дифференциальной форме:

$$dV = \alpha V_0 dT - \beta V_0 dp = \frac{a + cp}{V_0}V_0 dT - \frac{b - cT}{V_0}V_0 dp =$$
$$= (a + cp)dT + (cT - b)dp.$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, надо выяснить, является ли dV полным дифференциалом, т.е. выполняется ли равенство смешанных производных:

$$\frac{\partial(cT - b)}{\partial T} = \frac{\partial(a + cp)}{\partial p} \Leftrightarrow c = c.$$

Далее проводим интегрирование по температуре с постоянной интегрирования φ, зависящей от давления:

$$V = aT + cTp + \varphi(p).$$

Дифференцируя полученное уравнение по p и учитывая выражение для dV, получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = cT - b = cT + \left(\frac{\partial\varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Leftrightarrow -b = \left(\frac{\partial\varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \varphi(p) = -bp + \text{const}.$$

Следовательно,

$$V = aT + cTp - bp + \text{const}.$$

При $T, p = 0$, $V_0 = \text{const}$.

Окончательно,

$$V = V_0 + aT + cTp - bp.$$

ЗАДАЧИ

1-1. Приведите пример термодинамического процесса, который может совершаться как обратимо, так и необратимо. Назовите для этого процесса по одной функции состояния и перехода.

1-2. Приведите пример обратимого, но неравновесного термодинамического процесса.

1-3. Приведите примеры систем со временем релаксации порядка:

а) секунд;

б) часов;

в) десятилетий.

1-4. Изменение теплоты в зависимости от температуры и объема в некоторой системе описывается уравнением:

$$\delta Q = C \cdot dT + (RT/V)\,dV$$

(C и R – постоянные). Является ли теплота функцией состояния в данном случае? Ответ обоснуйте.

1-5. Зависимость теплоты некоторого процесса от температуры и давления описывается выражением:

$$\delta Q = (RT/p)\,dp - RdT\,.$$

Является ли теплота функцией состояния в данном случае?

1-6. Относительная влажность воздуха в комнате объемом 500 м^3 при 298 К равна 87%. Давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 0.0313 атм. Рассчитайте массу воды, находящейся в воздухе в виде пара.

1-7. Давление насыщенного пара ртути при 300 К равно 0.002 Торр. Плотность воздуха при этой температуре равна 1.18 г·л$^{-1}$. Рассчитайте:

а) концентрацию паров ртути в воздухе в моль·л$^{-1}$;

б) весовое содержание ртути в воздухе в миллионных долях (млн$^{-1}$).

1-8. Докажите, что при больших объемах уравнение Дитеричи переходит в уравнение идеального газа.

1-9. Найдите частные производные $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ для:

а) идеального газа;

б) газа Ван-дер-Ваальса;

в) газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

Докажите, что $\dfrac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \dfrac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$.

1-10. Используя вириальные разложения (1.8), найдите связь между вириальными коэффициентами B_2, B_3 и B_2', B_3'.

1-11. Найдите критические параметры и приведенные уравнения состояния для газов:

а) Ван-дер-Ваальса;

б) Бертло.

1-12. Предложено следующее уравнение состояния (для одного моля):

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}.$$

Выразите критические параметры через постоянные B и C и найдите фактор сжимаемости pV/RT в критической точке.

1-13. При 250 K и 15 атм мольный объем газа на 12 процентов меньше величины, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа. Рассчитайте:

а) фактор сжимаемости при этих условиях;

б) мольный объем газа. Какие силы преобладают в этом случае – притяжения или отталкивания?

1-14. В некотором промышленном процессе азот нагревают до температуры 500 K в реакторе постоянного объема 1.000 м^3. Масса газа равна 92.4 кг. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, определите приблизительное давление газа в реакторе при рабочей температуре 500 K. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1.

1-15. Плотность водяного пара при 327.6 атм и 776.4 K равна 133.2 г·л$^{-1}$:

а) определите мольный объем воды, V_m, и фактор сжимаемости, Z;

б) рассчитайте Z из уравнения Ван-дер-Ваальса. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1.

1-16. Предположим, что 10.0 моль C_2H_6 поместили в сосуд объемом 4.860 л при 27 °C. Оцените величину давления, создаваемого этаном, исходя из уравнения состояния:

а) идеального газа;

б) газа Ван-дер-Ваальса.

Используя результаты расчетов, определите значение фактора сжимаемости. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1.

1-17. Некоторый газ подчиняется уравнению состояния газа Ван-дер-Ваальса с a = 0.76 м^6·Па·моль$^{-2}$. Объем газа равен 4.00·10^{-4} м^3·моль$^{-1}$ при 288 K и 4.0 МПа. Используя эти данные, рассчитайте значение параметра b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Чему равен фактор сжимаемости этого газа при температуре 298 K и давлении 1 атм?

1-18. Критические объем и давление некоторого газа равны 160 см^3·моль$^{-1}$ и 40 атм соответственно. Оцените критическую темпе-

ратуру, считая, что газ подчиняется уравнению состояния Бертло. Оцените радиус газообразной молекулы, если она имеет сферическую форму. (Параметр b в уравнении Бертло равен учетверенному собственному объему молекул).

1-19. Покажите, что уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к $Z < 1$ и $Z > 1$, и укажите условия, при которых выполняются эти неравенства.

§ 2. Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики – это фактически закон сохранения энергии. Он утверждает, что:

□ ***Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая энергией, U. Энергия изолированной системы постоянна. В закрытой системе энергия может изменяться за счет:***
а) совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой);
б) обмена теплотой Q с окружающей средой.

(2.1.а) $$dU = \delta Q + \delta W \text{ (дифференциальная форма)},$$

(2.1.б) $$\Delta U = Q + W \text{ (интегральная форма)}.$$

Буква δ в уравнении (2.1.а) отражает тот факт, что Q и W – функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии – [Дж].

Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней. То есть действует «эгоистический» принцип: положительно то, что *увеличивает внутреннюю энергию системы*. Мы будем придерживаться именно этой системы знаков.[1]

Эквивалентность теплоты и работы установлена экспериментально.

Первый закон справедлив для любых систем и процессов, но в случае открытых систем использовать его в форме уравнения (2.1.а) нельзя, так как в процессах, сопровождающихся переносом вещества от системы к окружению или обратно, наблюдаемые изменения энергии не удается разделить на теплоту и работу. Причиной этого является тот

---

[1] В некоторых изданиях придерживаются другой системы знаков: работа считается положительной, если она совершается *системой* над окружающей средой.

факт, что при внесении в систему некоторого количества вещества изменяется объем системы, т.е. совершается работа расширения (сжатия), и при этом вместе с веществом поступает некоторое количество связанной с ним энтропии.

Иногда для открытых систем первый закон записывают в виде:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \,, \qquad (2.2)$$

где последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и окружением. Эту сумму условно называют «химической работой», имея в виду работу переноса вещества из окружения в систему. Функция μ получила название «*химический потенциал*» (подробно о химическом потенциале см. § 5, 6).

Энергия любой системы определяется с точностью до постоянной величины. Однако практического неудобства это не вызывает, так как результатом термодинамического процесса является изменение энергии, поэтому уровень отсчета можно выбрать условно. В общем случае энергия системы складывается из:

- кинетической энергии движения системы как целого;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле;
- внутренней энергии.

Обычно в химической термодинамике рассматриваются неподвижные системы в отсутствие внешних полей. В этом случае полная энергия системы равна ее внутренней энергии, которая является суммой

- кинетической энергии молекулярного движения;
- энергии межмолекулярных взаимодействий (притяжения и отталкивания составляющих систему частиц);
- энергии, эквивалентной массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;
- энергии излучения.

При термодинамическом описании систем рассматривают не все виды энергии, а только некоторые из них. Так, при химической реакции не изменяется энергия взаимодействия нуклонов в ядрах, поэтому в качестве компонентов системы можно выбирать атомы химических элементов. Если же приходится учитывать ядерные превращения, то в качестве компонентов выбирают элементарные частицы. Внутренняя энергия неизменных структурных единиц принимается за условный уровень отсчета внутренней энергии и входит как константа во все термодинамические соотношения.

В отличие от внутренней энергии, *теплота и работа не являются функциями состояния*, их значения зависят от типа процесса. Работа – это упорядоченная форма передачи энергии, а теплота – неупорядоченная, связанная с хаотическим движением частиц.

Работа

Работа W – форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Существуют *разные виды работы*: механическая, электрическая, магнитная, изменения поверхности и др. Бесконечно малую работу любого вида можно представить как произведение обобщенной силы на изменение обобщенной координаты, например:

$\delta W_{мех} = -pdV$	механическая работа (работа расширения);
$\delta W_{эл} = \varphi dq$	работа переноса заряда;
$\delta W_{пов} = \sigma d\Omega$	работа изменения площади поверхности;
$\delta W_{магн} = VHdM$	работа намагничивания вещества;

где φ – электрический потенциал, q – заряд, σ – поверхностное натяжение, Ω – площадь поверхности, H – напряженность магнитного поля, M – удельная намагниченность.

Понятие «обобщенный» подразумевает, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии.

Сумму всех видов работ за исключением механической работы называют *полезной* (немеханической) *работой*:

(2.3) $$\delta W_{пол.} = \varphi dq + VHdM + \sum_i \mu_i dn_i + \ldots$$

С учетом (2.3), дифференциальное выражение первого закона можно представить в виде:

(2.4) $$dU = \delta Q - pdV + \delta W_{пол.}$$

Механическую работу, производимую при расширении против внешнего давления p_e, рассчитывают по формуле:

(2.5) $$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV .$$

Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину: $p_e = p_i - \delta p$ и в формулу (2.5) можно подставлять давление внутри системы, которое определяется по уравнению состояния.

В адиабатическом процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой (Q = 0, δQ = 0), поэтому работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии: $W = \Delta U$. При обратимом адиабатическом расширении идеального газа давление и объем связаны соотношением (*уравнением адиабаты*):

(2.6.а) $$pV^{\gamma} = \text{const.}$$

где $\gamma = C_p / C_V$, C_p и C_V – изобарная и изохорная теплоемкости (см. далее).

В уравнении (2.6.а) важны два момента: во-первых, это уравнение процесса, а не уравнение состояния; во-вторых, оно справедливо *только для обратимого* адиабатического процесса. Это же уравнение можно записать в эквивалентных формах:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \tag{2.6.б}$$

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{const}. \tag{2.6.в}$$

В табл. 2.1 приведены формулы для расчета работы, совершаемой идеальным газом в различных процессах. При обратимом процессе совершаемая работа всегда больше, чем при любом необратимом процессе между теми же состояниями.

Таблица 2.1

Работа идеального газа в различных процессах

Процесс	Графическое изображение процесса[1]	$-W$
Расширение в вакуум		0
Расширение против постоянного внешнего давления p_e		$p_e(V_2 - V_1)$
Изохорное обратимое расширение	1, 2; p, V	0
Изобарное обратимое расширение	1, 2; p, V	$p\,(V_2 - V_1)$
Изотермическое обратимое расширение	1, 2; p, V	$nRT\ln(V_2/V_1)$
Адиабатическое обратимое расширение	1, 2; p, V	$\dfrac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$

[1] Графики приведены только для обратимых процессов.

Теплота. Калорические коэффициенты

Теплота *Q* – форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. Зависимость теплоты от термодинамических переменных можно выразить с помощью уравнения (2.1.а), рассматривая внутреннюю энергию как функцию температуры и объема:

(2.7)
$$\delta Q = -\delta W + dU = \\ = pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV .$$

Входящие в это уравнение частные производные называют *калорическими коэффициентами* системы, они характеризуют:

- теплоемкость системы при постоянном объеме (или *изохорную теплоемкость*)

(2.8.а)
$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

- и скрытую теплоту изотермического расширения

(2.8.б)
$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T .$$

Помимо этих частных производных, к калорическим коэффициентам системы относятся:

(2.8.в) $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p$ – изобарная теплоемкость;

(2.8.г) $h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_T$ – скрытая теплота изотермического сжатия;

(2.8.д) $\chi = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_p$ – скрытая теплота изобарного расширения;

(2.8.е) $\lambda = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_V$ – скрытая теплота изохорного сжатия.

Кроме изобарной и изохорной теплоемкостей в термодинамике используют также истинную и среднюю теплоемкости. Истинная теплоемкость:

(2.9)
$$C = \frac{\delta Q}{dT} .$$

Средняя теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое надо сообщить веществу, чтобы нагреть его на 1 К:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \tag{2.10}$$

Если величины C, $\bar{C}$, C_V, C_p относятся к одному молю вещества, то говорят о мольных значениях теплоемкостей $C_{\rm m}$. Размерность теплоемкости [Дж·К$^{-1}$], мольной теплоемкости [Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$]. Истинная и средняя мольные теплоемкости связаны между собой соотношениями:

$$C_{\rm m} = (\lim \bar{C}_{\rm m})_{T_2 - T_1 \to 0}, \quad \bar{C}_{\rm m} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{\rm m} dT. \tag{2.11}$$

Соотношение между C_p и C_V можно вывести, например, с помощью уравнения (2.7). Если разделить правую и левую части уравнения (2.7) на dT при p = const и учесть определение изобарной и изохорной теплоемкости, то получим:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.12}$$

На основании опытов Джоуля было установлено, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не зависит от объема, то есть

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{2.13}$$

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты. Так как для идеального газа

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}, \tag{2.14}$$

то

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + nR \tag{2.15}$$

и для одного моля идеального газа

$$C_{p,\rm m} = C_{V,\rm m} + R. \tag{2.16}$$

Для конденсированной фазы второе слагаемое в выражении (2.12) обычно мало, поэтому

(2.17) $$C_p \cong C_V\,,\; C_{p,\mathrm{m}} \cong C_{V,\mathrm{m}}\,.$$

Изохорная теплоемкость определяется через теплоту, переданную системе при постоянном объеме. Так как при постоянном объеме механическая работа не совершается, теплота равна изменению внутренней энергии $\delta Q_V = dU = C_V dT$. При постоянном давлении теплота равна изменению другой функции состояния, которую называют *энтальпией*:

(2.18) $$\delta Q_p = dU + pdV = d\,(U + pV) = dH,$$

где $H = U + pV$ – *энтальпия* системы.

Из последнего равенства следует, что изобарная теплоемкость C_p определяет зависимость энтальпии от температуры.

(2.19) $$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .$$

Зависимость теплоемкости от давления или объема

Для определения вида зависимости изохорной теплоемкости некоторого вещества от объема необходимо найти производную C_V по объему:

(2.20) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V .$$

Аналогично, зависимость изобарной теплоемкости от давления можно выразить через производную:

(2.21) $$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p .$$

Внутренняя энергия (энтальпия) идеального газа не зависит от объема (давления), поэтому

(2.22) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0\,,$$

т.е. теплоемкость идеального газа не зависит от V и p. Для реальных газов и конденсированной фазы эта зависимость становится заметной только при очень больших давлениях.

ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Начальная и конечная температуры: $T_1 = p_1V_1 / nR$, $T_2 = p_2V_2 / nR$. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурами ($C_V = 3/2 \cdot nR$ – идеальный одноатомный газ):

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = 3/2\ nR\ (T_2 - T_1) =$$
$$= 3/2\ (p_2V_2 - p_1V_1) = 3/2 \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Ответ. 1470 Дж.

Пример 2-2. Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически:

а) обратимо до 1 атм,

б) против давления 1 атм.

Какой будет конечная температура в каждом случае?

Решение. а) Исходный объем ксенона ($n = 1$):

$$V_1 = nRT_1 / p_1 = 0.082 \cdot 298 / 2 = 12.2 \text{ л.}$$

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (для одноатомного идеального газа $\gamma = C_p / C_V = 5/3$):

$$p_1V_1^{5/3} = p_2V_2^{5/3}$$

$$V_2 = V_1 \cdot (p_1/p_2)^{3/5} = 12.2 \cdot 2^{3/5} = 18.5 \text{ л.}$$

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа ($p_2 = 1$ атм):

$$T_2 = p_2V_2 / nR = 18.5 / 0.082 = 225 \text{ К.}$$

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$-W = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2),$$

где $n = 1$, $C_V = 3/2\ R$ (одноатомный идеальный газ).

Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна:

$$-W = p_2 (V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2V_1.$$

Приравнивая последние два выражения, находим температуру T_2:

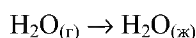
$$T_2 = (nC_VT_1 + p_2V_1) / (nC_V + nR) = 238 \text{ К.}$$

Температура выше, чем при обратимом расширении, т.к. в обратимом случае совершается бóльшая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на бóльшую величину.

Ответ. а) 225 К; б) 238 К.

Пример 2-3. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2260 Дж·г$^{-1}$.

Решение. В процессе



$$H_2O_{(г)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$$

произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении p = 1 атм от объема

$$V_1 = nRT / p = 0.082 \cdot 373 = 30.6 \text{ л}$$

до объема одного моля жидкой воды $V_2 \approx 0.018$ л. Работа сжатия при постоянном давлении равна:

$$W = -p\,(V_2 - V_1) \approx pV_1 = 101.3 \text{ кПа} \cdot 30.6 \text{ л} = 3100 \text{ Дж}.$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота

$$2260 \text{ Дж·г}^{-1} \cdot 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж},$$

поэтому при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону:

$$\Delta U = Q + W = -40700 + 3100 = -37600 \text{ Дж},$$

а изменение энтальпии – через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - W = Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии равно теплоте, т.к. процесс происходит при постоянном давлении.

Ответ. W = 3100 Дж, $Q = \Delta H$ = –40700 Дж, ΔU = –37600 Дж.

ЗАДАЧИ

2-1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101.3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2-2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0.5 до 4 м^3 (начальные условия: температура 26.8 °С, давление 93.2 кПа).

2-3. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH.

2-4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

2-5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

2-6. Объясните, почему для любой термодинамической системы $C_p > C_V$.

2-7. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите W, Q, ΔU, ΔH для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40.6 кДж·моль$^{-1}$.

2-8. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26.8 °С и 101.3 кПа, соответственно.

2-9. Три моля идеального одноатомного газа (C_V = 3.0 кал·моль$^{-1}$·К$^{-1}$), находящегося при T_1 = 350 К и p_1 = 5 атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления p_2 = 1 атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

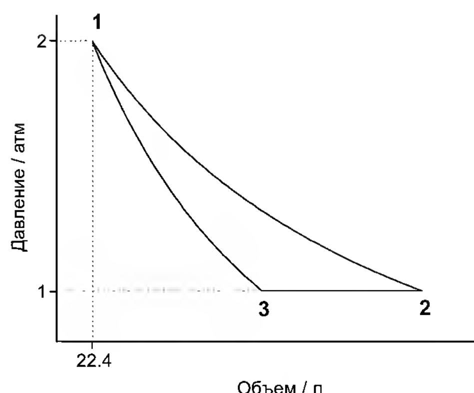
2-10. Система содержит 0.5 моль идеального одноатомного газа (C_V = 3.0 кал·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) при p_1 = 10 атм и V_1 = 1 л. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления p_2 = 1 атм. Рассчитайте начальную и конечную температуры, конечный объем, совершенную работу, а также изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти величины для соответствующего изотермического процесса.

2-11. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м^3 от 20 °С до 25 °С. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ ($C_{V,\mathrm{m}}$ = 5/2 R), а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

2-12. Человеческий организм в среднем выделяет 10^4 кДж в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энер-

гии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж·г$^{-1}$. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека составляет 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

2-13. Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59 °С равна 184.1 Дж·г$^{-1}$.



2-14. Один моль идеального одноатомного газа вступает в следующий замкнутый цикл:

Процесс 1 → 2 – изотермический, 3 → 1 – адиабатический. Рассчитайте объемы системы в состояниях 2 и 3, а также температуры состояний 1, 2 и 3, считая стадии 1 → 2 и 3 → 1 обратимыми. Рассчитайте ΔU и ΔH для каждой стадии.

2-15. Придумайте циклический процесс с идеальным газом, состоящий из четырех стадий. Изобразите этот процесс в координатах p – V. Рассчитайте полное изменение внутренней энергии, а также теплоту и совершенную газом работу.

2-16. Один моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от 298.15 до 248.44 К. Чему равно значение C_V?

2-17. Докажите соотношение, приведенное в табл.2.1 для работы обратимого адиабатического процесса.

2-18. Один моль метана, взятый при 25 °С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Мольная теплоемкость метана дается выражением:

$$C_p = 5.34 + 0.0115 \cdot T \text{ (кал·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}.$$

Рассчитайте ΔU и ΔH для этого процесса. Метан можно считать идеальным газом.

2-19. Один моль дифторметана (идеальный газ), взятый при 0 °С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до утроения объема. Рассчитай-

те изменение энтальпии и внутренней энергии в этом процессе, если зависимость теплоемкости дифторметана от температуры имеет вид:

$$C_p = 20.26 + 7.59 \cdot 10^{-2} \cdot T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}.$$

2-20. Выведите уравнение для обратимого адиабатического сжатия неидеального газа, если уравнение состояния одного моля газа имеет вид:

$$p\,(V - b) = RT.$$

2-21. Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

2-22. Четыре моля кислорода, находящиеся в объеме 20 л при температуре 270 К, подвергли адиабатическому расширению против внешнего давления 600 Торр до утроения объема. Рассчитайте конечную температуру, совершенную работу, изменение внутренней энергии и энтальпии.

2-23. Три моля идеального газа, находящиеся при температуре 200 К и давлении 2.0 атм, обратимо и адиабатически сжали до температуры 250 К. Рассчитайте конечные давление и объем, а также работу, изменение внутренней энергии и энтальпии. Изохорная теплоемкость газа равна 27.5 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

2-24. Определите изменение внутренней энергии одного моля гелия (идеальный газ) при нагревании от T_1 до T_2:

а) в изохорном процессе;

б) в изобарном процессе;

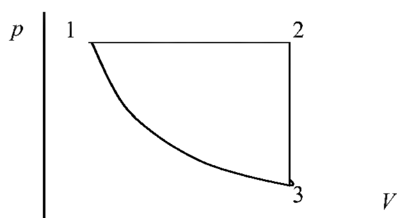
в) в адиабатическом процессе.

В каком случае увеличение внутренней энергии будет наибольшим?

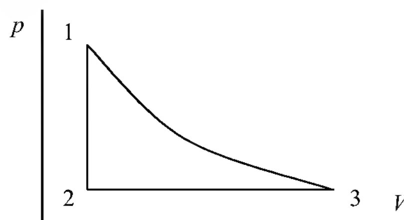
2-25. Кусочек цинка массой 5.0 г бросили в стакан с разбавленной соляной кислотой. Рассчитайте работу, совершенную системой в результате реакции. Атмосферное давление составляет 0.95 атм, а температура равна 23 °С.

2-26. Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования мочевины, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна –333.51 кДж·моль$^{-1}$.

2-27. Изобразите приведенный на рисунке цикл для идеального газа в координатах: $p - T$, $V - T$, $\Delta U - T$, $\Delta H - T$, $\Delta U - V$, $\Delta H - p$.



2-28. Изобразите приведенный на рисунке цикл для идеального газа в координатах: $p - T$, $V - T$, $\Delta U - T$, $\Delta H - T$, $\Delta U - V$, $\Delta H - p$.



§ 3. Термохимия

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота совпадает с изменением функции состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

(3.1) $$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U,$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии:

(3.2) $$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H.$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть *закона Гесса*:

□ ***Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении (тепловой эффект химической реакции) не зависит от пути проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.***

Тепловой эффект относят к T = const.

Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции используют *оператор химической реакции* Δ_r (r означает «reaction»), например, $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r C_p$ и т.д. Тепловой эффект химической реакции записывают как $\Delta_r U$ или $\Delta_r H$ в зависимости от условий проведения (V = const или p = const). Теплоту химической реакции при постоянном давлении иногда называют просто «энтальпией реакции».

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. для экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$ или $\Delta_r U < 0$.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U. \qquad \textbf{(3.3)}$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

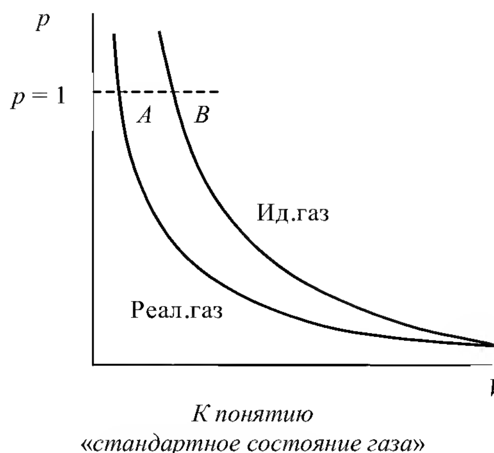
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta\nu \cdot RT, \qquad \textbf{(3.4)}$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газов в реакции.

Тепловые эффекты зависят, в общем случае, от температуры и давления, поэтому для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям, т.е. стандартизованы. Стандартные состояния обозначают надстрочным индексом «°». В настоящее время приняты следующие *стандартные состояния*:

- для индивидуальных *кристаллических и жидких* веществ – реальное состояние (наиболее устойчивая модификация) при заданной температуре и давлении 1 бар;
- для *индивидуальных газов* – гипотетическое состояние, возникающее при изотермическом расширении газа до бесконечно малого давления с последующим сжатием до 1 бар, но уже по изотерме идеального газа (см. рис. 3.1).

Обычно поправка на неидеальность при атмосферном давлении мала, и ею пренебрегают. Поправку можно учесть, если известно уравнение состояния реального газа.



К понятию «стандартное состояние газа»

Рис. 3.1

Так как в конденсированной фазе процессы диффузии заторможены по сравнению с газовой фазой, возможно существование при одних и тех же условиях (*p*,*T*) как стабильных, так и метастабильных состояний вещества (например, графита и алмаза). Калометрические методы позволяют экспериментально определить свойства и тех и других фаз. Поэтому в термохимических уравнениях принято указывать не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре *T*, называют *стандартной энтальпией реакции* и обозначают $\Delta_r H_T^\circ$.

Стандартная энтальпия образования, $\Delta_f H_T^\circ$ («f» означает «formation») – изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях. Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре. Понятие «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+, для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю: $\Delta_f H_T^\circ(H^+) = 0$.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_T^\circ$ («c» означает «combustion») – изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при $p(O_2)$ = 1 бар. Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2, водорода до $H_2O_{(ж)}$, для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i)\,. \qquad (3.5)$$

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^\circ(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^\circ(B_j)\,. \qquad (3.6)$$

Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Энтальпию химической реакции можно также рассчитывать по разности энергий разрываемых и образующихся химических связей. *Энергией связи* A–B называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



$$AB_{(г)} \rightarrow A_{(г)} + B_{(г)}.$$

Энергия связи всегда положительна.

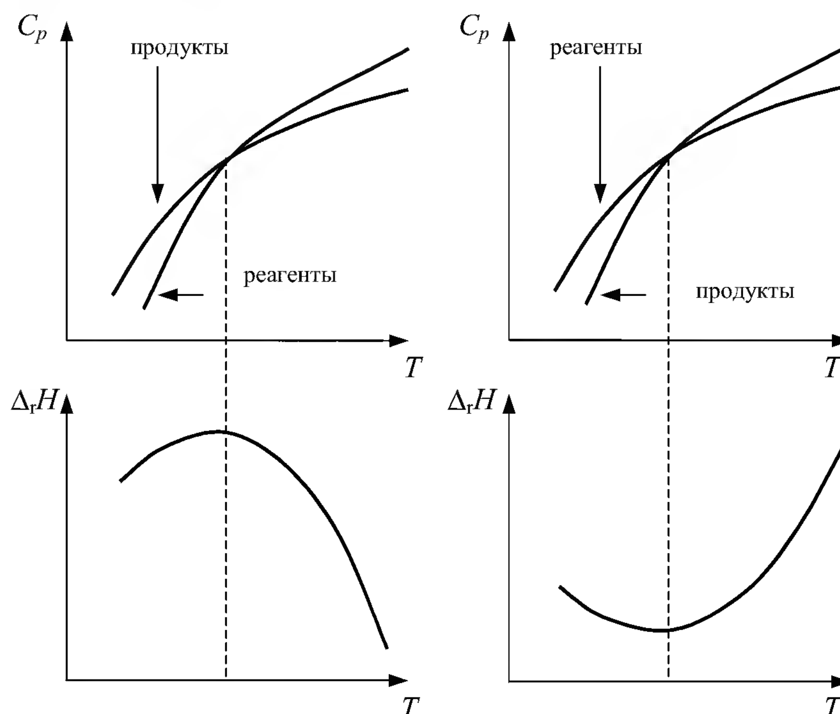
Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p \text{ (дифференциальная форма),} \quad \textbf{(3.7.а)}$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T)dT \text{ (интегральная форма).} \quad \textbf{(3.7.б)}$$

где $\Delta_r C_p = \sum_j \nu_j C_p(B_j) - \sum_i \nu_i C_p(A_i)$ – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta_r C_p(T)$. В отличие от теплоемкостей участников реакции, разность $\Delta_r C_p(T)$ может быть и положительной, и отрицательной. При этом изменение $\Delta_r H$ с температурой определяется видом зависимости $\Delta_r C_p(T)$ (см. рис. 3.2).



Различные виды зависимости $\Delta_r C_p$ и $\Delta_r H$ от температуры **Рис. 3.2**

Теплоемкость – экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах обычно табулируют значения мольной теплоемкости с шагом в 100 К, либо приводят величины C_p при 298 К и коэффициенты полинома, описывающего ее зависимость от

температуры. В настоящее время нет универсальной формулы, которая позволяла бы получить адекватное описание теплоемкости во всем интервале температур. Поэтому для аппроксимации экспериментальных данных используют различные интерполяционные или экстраполяционные функции. При корректной экстраполяции теплоемкости должны выполняться предельные условия:

$$\text{при } T \to \infty \qquad \lim_{\theta/T \to 0} C_V = 3R\,,$$

$$\text{при } T \to 0 \qquad C_V = aT^3\,.$$

Для слоистых структур (плоских кристаллов) и цепных (волокнистых) структур зависимость $C_V(T)$ вблизи абсолютного нуля описывается степенными функциями вида $C_V = bT^2$ или $C_V = kT$, соответственно.

При невысоких температурах мольная теплоемкость одноатомных идеальных газов равна $C_{V,\mathrm{m}}$ = 3/2 R, для двухатомных газов $C_{V,\mathrm{m}}$ = 5/2 R. Теплоемкость жидкости обычно несколько превышает теплоемкость твердого тела. Объяснение этих и некоторых других особенностей, присущих теплоемкости, дается в рамках статистической термодинамики (см. § 16).

Интерполяционные формулы позволяют корректно рассчитать значение теплоемкости при любой температуре только внутри указанного температурного интервала. К таким выражениям относятся часто используемые уравнения:

(3.8.а) $$C_p = a + bT,$$

(3.8.б) $$C_p = a + bT + cT^{-2},$$

(3.8.в) $$C_p = a + bT + cT\ln T.$$

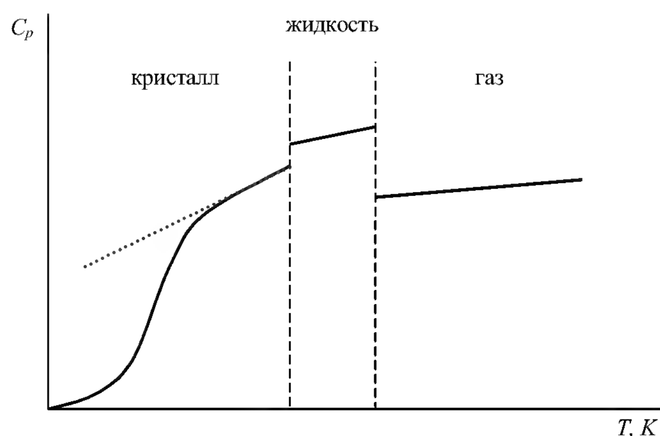


Рис. 3.3 *Температурная зависимость теплоемкости вещества*

Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследованного температурного интервала. Попытка использовать эти уравнения как экстраполяционные, т.е. предсказывать значения теплоемкости при температурах, выходящих за пределы указанного температурного интервала часто приводит к физически некорректным величинам C_V или C_p. Это

утверждение продемонстрировано на рис. 3.3 (пунктирная линия), где приведен график зависимости $C_p(T)$ некоторого вещества в различных агрегатных состояниях.

При отсутствии экспериментальных данных о теплоемкостях веществ обычно используют различные способы оценок этих величин:

- *правило Дюлонга–Пти*: теплоемкость C_V твердых соединений приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; при этом принимают, что для простых веществ они одинаковы и равны 25 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ ≈ $3R$ (исключение составляют легкие элементы);
- *правило Неймана–Коппа* (правило аддитивности): теплоемкость C_p сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ;
- мольные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей. Значения некоторых инкрементов приведены в табл. 3.2;
- для большинства органических соединений в небольшом интервале температур $C_p = a + bT$, причем $b/a = 0.0022$.

Так как с изменением давления энтальпия идеального газа не изменяется, то и энтальпия реакции между идеальными газами от давления не зависит. В случае реальных газов отличие $\Delta_r H$ от соответствующей величины, полученной для идеальных газов, можно вычислить, например, с помощью уравнений состояния участников реакции[1]:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \Delta_r V}{\partial T}\right)_p + \Delta_r V\,. \qquad (3.9)$$

Для конденсированной фазы зависимость энтальпии реакции от давления учитывают с помощью изобарного коэффициента расширения вещества α (см. § 1).

Таблица 3.2

Значения некоторых групповых вкладов изобарных теплоемкостей (T = 293 K)

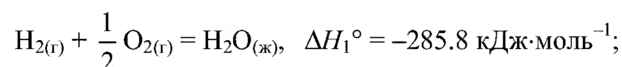
Атом или группа	C_p, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	Атом или группа	C_p, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$-CH_3$	41.32	–O–	35.02
$-CH_2-$	26.45	$-NH_2$	63.6
–CN	58.16	–C(=O)OH	79.90
$-C_6H_5$	127.61	$-C(=O)O^-$	60.75
–CH=	22.69	–C(=O)–	61.5

[1] Вывод формулы (3.9) приведен в § 5.

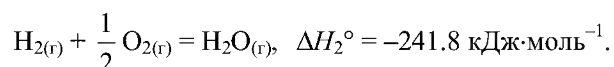
ПРИМЕРЫ

Пример 3-1. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны –285.8 и –241.8 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



$$H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(ж)},\quad \Delta H_1° = -285.8 \text{ кДж·моль}^{-1};$$



$$H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(г)},\quad \Delta H_2° = -241.8 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



$$H_2O_{(ж)} = H_2O_{(г)},\quad \Delta_{исп}H° = ?$$

Тогда, согласно закону Гесса,

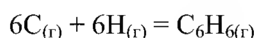
$$\Delta H_1° + \Delta_{исп}H° = \Delta H_2°,$$

откуда

$$\Delta_{исп}H° = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ кДж·моль}^{-1}$$

Ответ. 44.0 кДж·моль$^{-1}$.

Пример 3-2. Рассчитайте энтальпию реакции



$$6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_{6(г)}$$

а) по энтальпиям образования;

б) по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле C_6H_6 фиксированы.

Решение. а) Энтальпии образования (в кДж·моль$^{-1}$) находим в Приложении (табл. П-5, П-6):

$$\Delta_f H°(C_6H_{6(г)}) = 82.93,\quad \Delta_f H°(C_{(г)}) = 716.68,\quad \Delta_f H°(H_{(г)}) = 217.97.$$

Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H° = 82.93 - 6·716.68 - 6·217.97 = -5525 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

б) В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированных двойных связей молекула C_6H_6 содержит 6 связей С–Н, 3 связи С–С и 3 связи С=С. Энергии связей (в кДж·моль$^{-1}$) (Приложение, табл. П-4):

$$E(C–H) = 412,\quad E(C–C) = 348,\quad E(C=C) = 612.$$

Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H° = -(6·412 + 3·348 + 3·612) = -5352 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Разница с точным результатом –5525 кДж·моль$^{-1}$ обусловлена тем, что в молекуле бензола нет одинарных связей С–С и двойных связей С=С, а есть 6 ароматических связей С÷С.

Ответ. а) –5525 кДж·моль$^{-1}$; б) –5352 кДж·моль$^{-1}$.

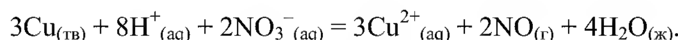
Пример 3-3. Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции



$$3Cu_{(тв)} + 8HNO_{3(aq)} = 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(ж)}$$

при 298 К.

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид:



$$3Cu_{(тв)} + 8H^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(ж)}.$$

По закону Гесса, энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H° = 4·\Delta_f H°(H_2O_{(ж)}) + 2·\Delta_f H°(NO_{(г)}) + 3·\Delta_f H°(Cu^{2+}{}_{(aq)}) – 2·\Delta_f H°(NO_3^-{}_{(aq)})$$

(энтальпии образования меди и иона H^+ равны, по определению, 0). Подставляя значения энтальпий образования (Приложение, табл. П-5), находим:

$$\Delta_r H° = 4·(–285.8) + 2·90.25 + 3·64.77 – 2·(–205.0) = –358.4 \text{ кДж}$$

(в расчете на три моля меди).

Ответ. –358.4 кДж.

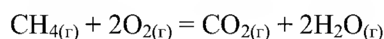
Пример 3-4. Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К:

$\Delta_f H°(CH_4) = –17.9$ ккал·моль$^{-1}$,
$\Delta_f H°(CO_2) = –94.1$ ккал·моль$^{-1}$,
$\Delta_f H°(H_2O_{(г)}) = –57.8$ ккал·моль$^{-1}$.

Теплоемкости газов (в кал·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) в интервале от 298 до 1000 К равны:

$C_p(CH_4) = 3.422 + 0.0178·T$, $C_p(O_2) = 6.095 + 0.0033·T$,
$C_p(CO_2) = 6.396 + 0.0102·T$, $C_p(H_2O_{(г)}) = 7.188 + 0.0024·T$.

Решение. Энтальпия реакции сгорания метана



$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

при 298 К равна:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = –94.1 + 2·(–57.8) – (–17.9) = –191.8 \text{ ккал·моль}^{-1}.$$

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

$$\Delta C_p = C_p(CO_2) + 2C_p(H_2O_{(г)}) – C_p(CH_4) – 2C_p(O_2) =$$
$$= 5.16 – 0.0094T \text{ (кал·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}).$$

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} (5.16 - 0.0094 \cdot T)dT =$$

$$= -191800 + 5.16\cdot(1000 - 298) - 0.0094\cdot(1000^2 - 298^2)/2 = -192500 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Ответ. –192.5 ккал·моль$^{-1}$.

Пример 3-5. Используя инкрементную схему, рассчитайте значение изобарной теплоемкости изобутилацетата при 293 К.

Решение. Исходя из структурных данных и величин атомно-групповых вкладов, приведенных в табл. 3.2:

$$C_p = 3C_p(-CH_3) + C_p(-COO^-) + C_p(-CH_2-) + C_p(-CH=) =$$
$$= 3\cdot41.32 + 60.75 + 26.45 + 22.69 = 233.85 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Опытное значение 222.88 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, т.е. ошибка не превышает 5%.

Ответ. 233.85 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

ЗАДАЧИ

3-1. Сколько тепла потребуется на перевод 500 г Al (т.пл. 658 °С, $\Delta_{пл}H^\circ$ = 92.4 кал·г$^{-1}$), взятого при 25 °С, в расплавленное состояние, если $C_p(Al_{(тв)}) = 0.183 + 1.096\cdot10^{-4}T$ кал·г$^{-1}$·К$^{-1}$?

3-2. Стандартная энтальпия реакции

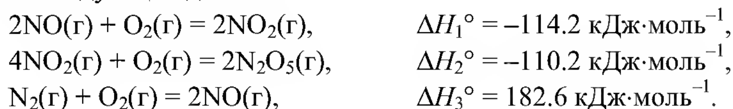


$$CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)},$$

протекающей в открытом сосуде при температуре 1000 К, равна 169 кДж·моль$^{-1}$. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

3-3. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К, если стандартная энтальпия его образования равна 49.0 кДж·моль$^{-1}$.

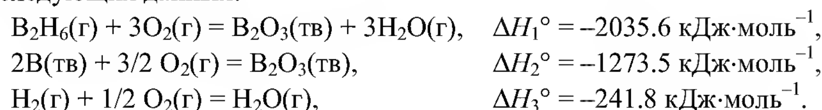
3-4. Рассчитайте энтальпию образования N_2O_5(г) при T = 298 К на основании следующих данных:



$2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г)$, $\Delta H_1^\circ = -114.2$ кДж·моль$^{-1}$,
$4NO_2(г) + O_2(г) = 2N_2O_5(г)$, $\Delta H_2^\circ = -110.2$ кДж·моль$^{-1}$,
$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г)$, $\Delta H_3^\circ = 182.6$ кДж·моль$^{-1}$.

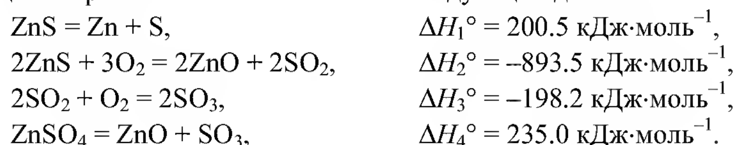
3-5. Энтальпии сгорания α-глюкозы, β-фруктозы и сахарозы при 25 °С равны –2802, –2810 и –5644 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. Рассчитайте энтальпию гидролиза сахарозы.

3-6. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6(г) при $T = 298$ К из следующих данных:



B_2H_6(г) + $3O_2$(г) = B_2O_3(тв) + $3H_2O$(г), $\Delta H_1° = -2035.6$ кДж·моль$^{-1}$,
2B(тв) + 3/2 O_2(г) = B_2O_3(тв), $\Delta H_2° = -1273.5$ кДж·моль$^{-1}$,
H_2(г) + 1/2 O_2(г) = H_2O(г), $\Delta H_3° = -241.8$ кДж·моль$^{-1}$.

3-7. Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298$ К на основании следующих данных:



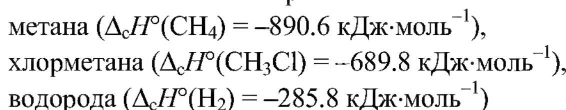
ZnS = Zn + S, $\Delta H_1° = 200.5$ кДж·моль$^{-1}$,
$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$, $\Delta H_2° = -893.5$ кДж·моль$^{-1}$,
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $\Delta H_3° = -198.2$ кДж·моль$^{-1}$,
$ZnSO_4 = ZnO + SO_3$, $\Delta H_4° = 235.0$ кДж·моль$^{-1}$.

3-8. Найдите $\Delta_r H°_{298}$ для реакции



$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl_{(г)} + HCl_{(г)},$$

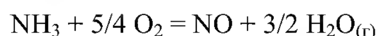
если известны теплоты сгорания:



метана ($\Delta_c H°(CH_4) = -890.6$ кДж·моль$^{-1}$),
хлорметана ($\Delta_c H°(CH_3Cl) = -689.8$ кДж·моль$^{-1}$),
водорода ($\Delta_c H°(H_2) = -285.8$ кДж·моль$^{-1}$)

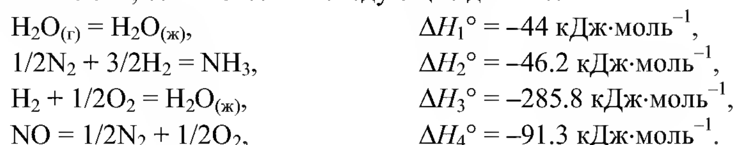
и теплота образования HCl ($\Delta_f H°(HCl) = -92.3$ кДж·моль$^{-1}$).

3-9. Рассчитайте тепловой эффект реакции



$$NH_3 + 5/4\ O_2 = NO + 3/2\ H_2O_{(г)}$$

при $T = 298$ К, если известны следующие данные:

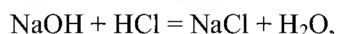


$H_2O_{(г)} = H_2O_{(ж)}$, $\Delta H_1° = -44$ кДж·моль$^{-1}$,
$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$, $\Delta H_2° = -46.2$ кДж·моль$^{-1}$,
$H_2 + 1/2O_2 = H_2O_{(ж)}$, $\Delta H_3° = -285.8$ кДж·моль$^{-1}$,
$NO = 1/2N_2 + 1/2O_2$, $\Delta H_4° = -91.3$ кДж·моль$^{-1}$.

3-10. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -79.91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -76.76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия $\Delta_f H^\circ_{298}(Na_2O)$, если $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) =$ $= -285.8$ кДж·моль$^{-1}$.

3-11. Энергия связи в молекуле H_2 равна 432.1 кДж·моль$^{-1}$, а энергия связи в молекуле N_2 равна 945.3 кДж·моль$^{-1}$. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна -46.2 кДж·моль$^{-1}$?

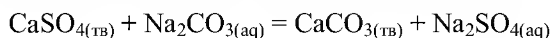
3-12. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$

протекающей в водном растворе при 298 К.

3-13. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции

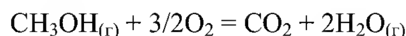


$$CaSO_{4(тв)} + Na_2CO_{3(aq)} = CaCO_{3(тв)} + Na_2SO_{4(aq)}$$

при 298 К, если $\Delta_f H^\circ_{298}(CaSO_{4(тв)}) = -1434$ кДж·моль$^{-1}$.

3-14. Напишите уравнение Кирхгофа для реакции, протекающей при постоянном объеме.

3-15. Зависимость теплового эффекта реакции



$$CH_3OH_{(г)} + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(г)}$$

от температуры выражается уравнением:

$$\Delta_r H^\circ_T(\text{Дж}) = -684.7\cdot10^3 + 36.77T - 38.56\cdot10^{-3}T^2 + \\ + 8.21\cdot10^{-6}T^3 + 2.88\cdot10^5/T\ .$$

Рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p для этой реакции при 500 К.

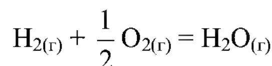
3-16. Стандартная энтальпия образования $Al_2O_{3(тв)}$ при 298 К равна –1675 кДж·моль$^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $Al_2O_{3(тв)}$ при 800 К, если даны мольные теплоемкости (в Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$):

$C_p(Al) = 20.67 + 12.39\cdot10^{-3}T$,
$C_p(O_2) = 31.46 + 3.39\cdot10^{-3}T - 3.77\cdot10^5T^{-2}$,
$C_p(Al_2O_3) = 114.56 + 12.89\cdot10^{-3}T - 34.31\cdot10^5T^{-2}$.

3-17. Энтальпия диссоциации карбоната кальция при 900 °С и давлении 1 атм равна 178 кДж·моль$^{-1}$. Выведите уравнение зависимости энтальпии реакции от температуры и рассчитайте количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С и 1 атм, если даны мольные теплоемкости (в Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$):

$C_p(CaCO_{3(тв)}) = 104.5 + 21.92\cdot10^{-3}T - 25.94\cdot10^5T^{-2}$,
$C_p(CaO_{(тв)}) = 49.63 + 4.52\cdot10^{-3}T - 6.95\cdot10^5T^{-2}$,
$C_p(CO_{2(г)}) = 44.14 + 9.04\cdot10^{-3}T - 8.53\cdot10^5T^{-2}$.

3-18. Зависимость теплового эффекта реакции



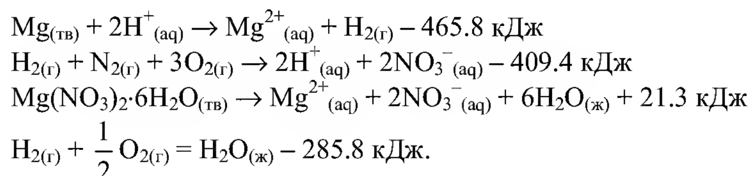
$$H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$$

от температуры выражается уравнением:

$$\Delta_r H^\circ_T(\text{Дж·моль}^{-1}) = -237.65\cdot10^3 - 13.01T + 2.88\cdot10^{-3}T^2 - 1.71\cdot10^5/T\ .$$

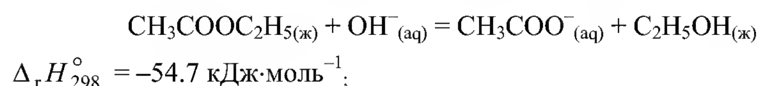
Рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p и ΔC_V для этой реакции при 800 К.

3-19. Рассчитайте тепловой эффект образования гексагидрата нитрата магния $Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O_{(тв)}$, если известны следующие данные:

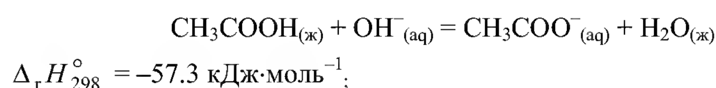


$$Mg_{(тв)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(г)} - 465.8\ кДж$$
$$H_{2(г)} + N_{2(г)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} - 409.4\ кДж$$
$$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O_{(тв)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} + 6H_2O_{(ж)} + 21.3\ кДж$$
$$H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} - 285.8\ кДж.$$

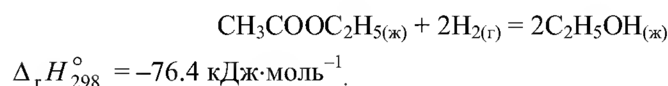
3-20. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



$$CH_3COOC_2H_{5(ж)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(ж)}$$
$\Delta_r H^\circ_{298} = -54.7$ кДж·моль$^{-1}$;



$$CH_3COOH_{(ж)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$$
$\Delta_r H^\circ_{298} = -57.3$ кДж·моль$^{-1}$;



$$CH_3COOC_2H_{5(ж)} + 2H_{2(г)} = 2C_2H_5OH_{(ж)}$$
$\Delta_r H^\circ_{298} = -76.4$ кДж·моль$^{-1}$.

Рассчитайте тепловой эффект реакции:



$$C_2H_5OH_{(ж)} + O_{2(г)} = CH_3COOH_{(ж)} + H_2O_{(ж)},$$

если энтальпия образования жидкой воды равна –285.8 кДж·моль$^{-1}$.

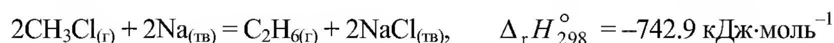
3-21. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



$C_2H_{6(г)} = 2CH_{3(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 376.1$ кДж·моль$^{-1}$



$CH_3Cl_{(г)} + Cl_{(г)} = CH_{3(г)} + Cl_{2(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 106.0$ кДж·моль$^{-1}$



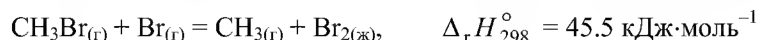
$2CH_3Cl_{(г)} + 2Na_{(тв)} = C_2H_{6(г)} + 2NaCl_{(тв)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -742.9$ кДж·моль$^{-1}$

Рассчитайте энергию связи в молекуле Cl_2, если энтальпия образования хлорида натрия равна -411.1 кДж·моль$^{-1}$.

3-22. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



$CH_{3(г)} + H_{(г)} = CH_{4(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -438.5$ кДж·моль$^{-1}$

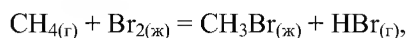


$CH_3Br_{(г)} + Br_{(г)} = CH_{3(г)} + Br_{2(ж)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 45.5$ кДж·моль$^{-1}$



$CH_3Br_{(ж)} = CH_3Br_{(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 23.9$ кДж·моль$^{-1}$

Рассчитайте энтальпию реакции



$$CH_{4(г)} + Br_{2(ж)} = CH_3Br_{(ж)} + HBr_{(г)},$$

если энергия связи в молекуле HBr равна 366.3 кДж·моль$^{-1}$.

3-23. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



$C_2H_{2(г)} = 2C_{(гр)} + H_{2(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -226.7$ кДж·моль$^{-1}$



$3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(ж)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -631.1$ кДж·моль$^{-1}$



$C_6H_{6(ж)} = C_6H_{6(г)}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 33.9$ кДж·моль$^{-1}$

Рассчитайте энтальпию разложения молекулы бензола на атомы в газовой фазе, если энергия связи в молекуле H_2 равна 436.0 кДж·моль$^{-1}$, а энтальпия испарения графита составляет 716.7 кДж·моль$^{-1}$.

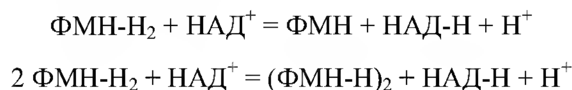
3-24. Стандартная энтальпия образования метиламина при 25 °С равна –23.0 кДж·моль$^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования метиламина при 150 °С, если известны теплоемкости:

Вещество	$C_{(графит)}$	$H_{2(г)}$	$N_{2(г)}$	$CH_5N_{(г)}$
C_p, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	8.53	28.82	29.13	53.10

3-25. Стандартная энтальпия образования формальдегида при 25 °С равна –108.6 кДж·моль$^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования формальдегида при 150 °С, если известны теплоемкости:

Вещество	$C_{(графит)}$	$H_{2(г)}$	$O_{2(г)}$	$CH_2O_{(г)}$
C_p, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	8.53	28.82	29.36	35.40

3-26. Используя значения энтальпий некоторых окислительно-восстановительных реакций с участием природных кофакторов (T = 298 K, фосфатный буфер, pH = 8), рассчитайте энтальпии реакций никотинамидадениндинуклеотида (НАД$^+$) с различными восстановленными формами флавинмононуклеотида:



$$\text{ФМН-H}_2 + \text{НАД}^+ = \text{ФМН} + \text{НАД-H} + \text{H}^+$$

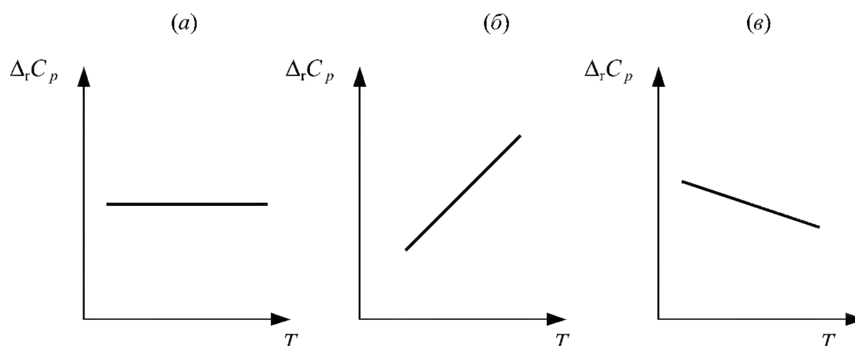
$$2\ \text{ФМН-H}_2 + \text{НАД}^+ = (\text{ФМН-H})_2 + \text{НАД-H} + \text{H}^+$$

Реакция	$\Delta_r H°$, кДж·моль$^{-1}$
НАД$^+$ + H_2 = НАД-Н + H^+	–27.9
$2Fe(CN)_6^{3-}$ + ФМН-H_2 = $2Fe(CN)_6^{4-}$ + ФМН + $2H^+$	–164.0
$Fe(CN)_6^{3-}$ + ФМН-H_2 = $Fe(CN)_6^{4-}$ + 1/2(ФМН-Н)$_2$ + H^+	–98.7
$Fe(CN)_6^{3-}$ + $1/2H_2$ = $Fe(CN)_6^{4-}$ + H^+	–110.9

3-27. Используя данные таблицы, рассчитайте энтальпии реакций превращения α,β-D-маннозы в α,β-D-фруктозу и α-лактозы в β-мальтозу (водный раствор, 298.15 К).

Реакция	$\Delta_r H°$, кДж·моль$^{-1}$
α,β-D-глюкоза = α,β-D-манноза	9.3
α,β-D-глюкоза = α,β-D-фруктоза	9.3
α-мальтоза = β-мальтоза	–0.5
α-лактоза = α-мальтоза	–5.9

3-28. На рисунках представлены графики зависимостей $\Delta_r C_p = f(T)$. Изобразите соответствующие зависимости $\Delta_r H = f(T)$.



§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики определяет энергетический баланс различных процессов, в том числе химических реакций. Второй закон позволяет предсказать, при каких условиях процесс возможен и каким будет его результат при заданных условиях. Существуют несколько эквивалентных формулировок этого закона; для практического использования удобна следующая:

□ ***Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается***

$$dS_{U,V,\mathbf{n}} \geq 0^1. \quad \textbf{(4.1)}$$

Из этого следует, что после завершения релаксационных процессов при состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает своего максимума:

$$dS_{U,V,\mathbf{n}} = 0, \qquad d^2S < 0.$$

Размерность энтропии – [энергия/температура = $Дж \cdot К^{-1}$], в справочных изданиях приводятся мольные величины [$Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$].

Понятие энтропии было введено в термодинамику Р. Клаузиусом. *Неравенство Клаузиуса* связывает изменение энтропии с количеством

[1] $\mathbf{n} = (n_1, \ldots, n_N)$ – набор количеств веществ.

теплоты δQ, которым система обменивается с окружением при температуре T:

(4.2) $$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где знак равенства имеет место при обратимых, а неравенства – при необратимых процессах.

Источником необратимого процесса может быть диффузия, расширение системы при существовании разности давлений между ней и окружающей средой, теплопередача при разных температурах, самопроизвольные химические реакции в объеме системы и другие *диссипативные процессы*, связанные с необратимым превращением работы в теплоту. Неравенство (4.2) выполняется независимо от причины возникновения необратимого процесса, более того, его итог всегда предсказуем – это выделение внутри системы дополнительного количества теплоты. Р. Клаузиус назвал эту теплоту, вызванную неравновесными процессами в системе, *некомпенсированной теплотой* ($\delta_i Q$) (см. также § 27). Так как всегда $\delta_i Q \geq 0$, и именно ее влиянием на рост энтропии объясняется знак неравенства в (4.2), то при изотермических процессах можно записать это выражение в виде равенства:

(4.3) $$dS = (\delta_e Q + \delta_i Q) / T,$$

или

(4.4) $$dS = d_e S + d_i S,$$

где $d_e S = \delta_e Q/T$ – изменение энтропии, вызванное равновесным теплообменом с окружением, $d_i S = \delta_i Q/T \geq 0$ – рост энтропии из-за необратимых процессов в системе, если они происходят[1].

Подставляя выражение (4.3) в (2.2), получаем *обобщенную форму записи первого и второго законов термодинамики*:

(4.5) $$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

или

(4.6) $$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i dn_i.$$

Это *фундаментальные уравнения Гиббса* (см. § 5); из них следует, что частные производные энтропии по экстенсивным переменным U, V и n_i выражаются через интенсивные свойства системы:

(4.7.a) $$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\mathbf{n}} = \frac{1}{T},$$

---

[1] Индексы «e» и «i» – сокращение от «external» и «internal».

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\mathbf{n}} = \frac{p}{T}, \qquad \textbf{(4.7.б)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{i\neq j}} = -\frac{\mu_i}{T}. \qquad \textbf{(4.7.в)}$$

Ранее (см. § 1) указывалось, что при термодинамическом равновесии происходит выравнивание соответствующих интенсивных переменных (термодинамических сил) контактирующих систем. Покажем, что равенство температур, давлений и химических потенциалов компонентов при равновесии непосредственно вытекает из второго закона термодинамики.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух подсистем «А» и «В», открытых по отношению друг к другу (см. рис. 4.1). Эти подсистемы способны обмениваться энергией и веществом, но оболочка, ограничивающая систему в целом, остается несжимаемой и адиабатической. Внутренняя энергия, энтропия, объем и количества компонентов – функции экстенсивные. Поэтому для изолированной системы, состоящей из «А» и «В», справедливы следующие соотношения:

$$dS = dS^{(A)} + dS^{(B)}, \qquad \textbf{(4.8.а)}$$

$$dU = dU^{(A)} + dU^{(B)}, \qquad \textbf{(4.8.б)}$$

$$dV = dV^{(A)} + dV^{(B)}, \qquad \textbf{(4.8.в)}$$

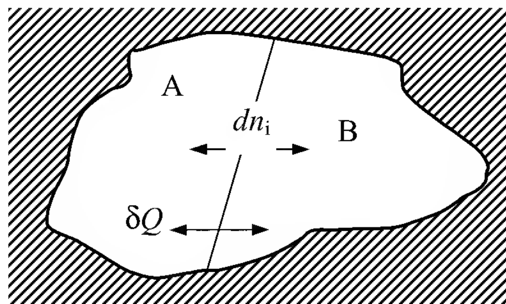
$$dn_i = dn_i^{(A)} + dn_i^{(B)}, \qquad \textbf{(4.8.г)}$$

и поскольку U, V и $\mathbf{n}$ – постоянные, то

$$dU^{(A)} = -dU^{(B)},\ dV^{(A)} = -dV^{(B)},\ \text{и}\ dn_i^{(A)} = -dn_i^{(B)}. \qquad \textbf{(4.9)}$$

Энтропия – внутреннее свойство термодинамической системы; согласно постулатам термодинамики, при равновесии она является функцией внутренней энергии и внешних переменных.

Если в качестве внешних переменных для каждой из подсистем «А» и «В» выбрать их объем и количества веществ, то полный дифференциал функции $S = S(U, V, \mathbf{n})$ для каждой из подсистем запишется в виде (4.6), а частные производные будут выражены формулами (4.7).



Изолированная система, состоящая из двух подсистем, открытых по отношению друг к другу

Рис. 4.1

С учетом этого и соотношений (4.9) общее изменение энтропии изолированной системы

(4.10)
$$dS_{U,V,\mathbf{n}} = dS^{(A)} + dS^{(B)} = \left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial U^{(A)}}\right)_{V^{(A)},\mathbf{n}^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial U^{(B)}}\right)_{V^{(B)},\mathbf{n}^{(B)}}\right] dU^{(A)} +$$
$$+\left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial V^{(A)}}\right)_{U^{(A)},\mathbf{n}^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial V^{(B)}}\right)_{U^{(B)},\mathbf{n}^{(B)}}\right] dV^{(A)} +$$
$$+\sum_i \left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial n_i^{(A)}}\right)_{U^{(A)},V^{(A)},n_{i\neq j}^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial n_i^{(B)}}\right)_{U^{(B)},V^{(B)},n_{i\neq j}^{(B)}}\right] dn_i^{(A)}$$

Согласно второму закону термодинамики, при равновесии энтропия изолированной системы достигает максимума, то есть $dS_{U,V,\mathbf{n}} = 0$. Изменения $dU^{(A)}$, $dV^{(A)}$ $dn_i^{(A)}$ не связаны между собой, поэтому равенство нулю $dS_{U,V,\mathbf{n}}$ может быть только в том случае, если равен нулю каждый из коэффициентов, стоящих в квадратных скобках, то есть

(4.11.а)
$$\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial U^{(A)}}\right)_{V,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial U^{(B)}}\right)_{V,\mathbf{n}},$$

(4.11.б)
$$\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial V^{(A)}}\right)_{U,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial V^{(B)}}\right)_{U,\mathbf{n}},$$

(4.11.в)
$$\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial n_i^{(A)}}\right)_{U,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial n_i^{(B)}}\right)_{U,V,n i\neq j}$$

Записывая частные производные (4.11) в явном виде, получаем *условия равновесия* между двумя открытыми подсистемами:

(4.12.а) $T^{(A)} = T^{(B)}$ – термическое равновесие,

(4.12.б) $p^{(A)} = p^{(B)}$ – механическое равновесие,

(4.12.в) $\mu_i^{(A)} = \mu_i^{(B)}$, $i = 1, \ldots$ – *химическое равновесие.*

Если хотя бы некоторые из этих условий не выполняются, то система является неравновесной, и в ней могут происходить релаксационные процессы, сопровождающиеся выравниванием соответствующих термодинамических сил.

Остановимся подробнее на гомогенных химических реакциях в объеме системы. Такие реакции описываются последним членом в правой

части равенства (4.6). Аналогично записи (4.4), изменения количеств каждого из веществ (dn_i) в слагаемых под знаком суммы можно разделить на две части,

$$dn_i = d_e n_i + d_i n_i, \tag{4.13}$$

одна из которых, $d_e n_i$, относится к массообмену между системой и окружением, а другая, $d_i n_i$, – к изменениям в количествах веществ из-за проходящей внутри системы химической реакции. Если система изолированная, ($d_e n_i = 0$) то, согласно (4.1) и (4.6):

$$dS_{U,V,\mathbf{n}} = -\frac{\sum_i \mu_i d_i n_i}{T} \geq 0, \tag{4.14}$$

поэтому

$$\sum_i \mu_i d_i n_i \leq 0, \tag{4.15}$$

где знак равенства относится к обратимым, а неравенства – к необратимым химическим реакциям. Следует обратить внимание на то, что и при необратимых химических реакциях в (4.6) не появляется знака неравенства, поскольку в данном случае $\sum \mu_i d_i n_i = -\delta_i Q$ (ср. с (4.3)).

В ходе химической реакции в изолированной системе элементный состав системы не изменяется, но происходит перераспределение компонентов между составляющими веществами. Количества составляющих, $d_i n_i$, в отличие от количеств компонентов, являются зависимыми переменными. Согласно *закону кратных отношений*, изменения количества составляющих в реакции должны быть пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Коэффициент пропорциональности ξ называют *химической переменной*. Например, для реакции



$$\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C$$

$$d\xi = -\frac{d_r n_A}{\nu_A} = -\frac{d_r n_B}{\nu_B} = \frac{d_r n_C}{\nu_C}. \tag{4.16}$$

С учетом химической переменной выражение (4.15) можно записать в виде

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi \leq 0. \tag{4.17}$$

Сумма

$$-\sum_i \mu_i \nu_i = A \tag{4.18}$$

называется *химическим сродством*.

Таким образом, возрастание энтропии как условие самопроизвольного протекания химической реакции в изолированной системе эквивалентно:

- положительному значению химического сродства: $A > 0$,
- отрицательному значению: $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$.

При равновесии химическое сродство становится равным нулю, $A = 0$.

Абсолютная энтропия

Абсолютное значение энтропии, полученное при интегрировании (4.2) для обратимых процессов, известно с точностью до постоянной интегрирования (S_0):

(4.19) $$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0 .$$

Значение этой постоянной устанавливается *третьим законом термодинамики*:

☐ ***При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при T = 0, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.***

Так как при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то конкретное значение S_0 несущественно и его можно принять равным нулю (*постулат Планка*):

☐ ***При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.***

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Используя понятие абсолютной энтропии, следует помнить, что вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при 0 К системам. На самом деле при понижении температуры уменьшаются скорости релаксационных процессов, и в веществе может «замораживаться» некоторая остаточная энтропия (см. задачу 15-1).

Справедливость постулата Планка подтверждается статистическим толкованием понятия «энтропия». *Статистическое определение энтропии* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом системы в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W\,, \qquad \textbf{(4.20)}$$

где k – постоянная Больцмана ($k = R / N_A$), W – так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Формулу (4.20) называют *формулой Больцмана*. Более подробно статистический аспект понятия «энтропия» рассмотрен в главе 4 (§ 15). С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры и разупорядоченности энтропия возрастает. Верно и обратное.

Расчет изменения энтропии в различных процессах

Расчеты изменения энтропии в различных процессах основаны на использовании соотношения (4.2) и частных производных энтропии по термодинамическим переменным:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \qquad \textbf{(4.21.а)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \textbf{(4.21.б)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad \textbf{(4.21.в)}$$

Последние два тождества представляют собой *соотношения Максвелла* (вывод см. в § 5).

1. Нагревание или охлаждение при постоянном давлении

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{обр} = C_p\,dT$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{обр}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,dT\,. \qquad \textbf{(4.22)}$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2, то уравнение (4.22) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}\,. \qquad \textbf{(4.23.а)}$$

При более сложной температурной зависимости теплоемкости в выражении (4.23.а) появляются дополнительные слагаемые. Например, если теплоемкость описывается рядом

$$C_p = a + bT + c/T,$$

то соответствующее изменение энтропии

(4.23.б) $$\Delta S = a\ln\frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (4.22) и (4.23) C_p надо заменить на C_V.

2. Изотермическое расширение или сжатие

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношения Максвелла:

(4.24) $$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

В частности, при изотермическом расширении идеального газа ($p = nRT/V$)

(4.25) $$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа: $Q_{обр} = nRT\ln(V_2/V_1)$.

3. Фазовые переходы

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta_{ф.п.}H$, поэтому изменение энтропии составляет:

(4.26) $$\Delta S = \frac{1}{T}\int \delta Q_{ф.п.} = \frac{\Delta_{ф.п.}H}{T_{ф.п.}}.$$

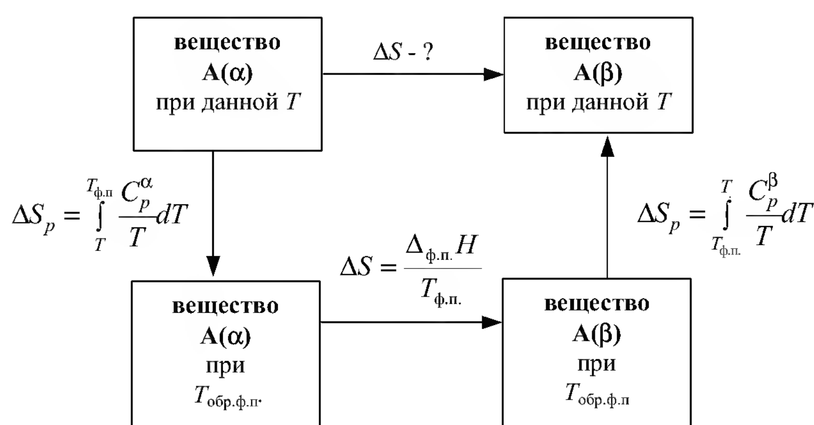
При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{тв} < S_ж < S_г$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta_{ф.п.}S$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно 0, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры обратимого фазового перехода, то использовать формулу

(4.26) нельзя, так как согласно второму началу термодинамики при необратимых процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad \textbf{(4.27)}$$

В таких случаях для расчета энтропии используют ее свойства как функции состояния, рассматривая цикл (см. пример 4-4):



4. Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1, смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2, то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и занимают весь объем, поэтому общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad \textbf{(4.28)}$$

где x_i – мольная доля i-го газа в полученной газовой смеси.

Изменение энтропии (4.28) всегда положительно, т.к. все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (4.28) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не наблюдается, и $\Delta S = 0$. Тем не менее, формула (4.28) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*. Статистическая природа энтропии смешения рассмотрена в § 15.

5. *Изменение энтропии при химической реакции*

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется *стандартной энтропией реакции*. Для реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

(4.29) $$\Delta_r S^o = \sum_{\text{прод}} \nu_j S_j^o - \sum_{\text{реаг}} \nu_i S_i^o .$$

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих (см. рис. 4.2):

(4.30) $$S_T^o = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H^o}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}} H^o}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT$$

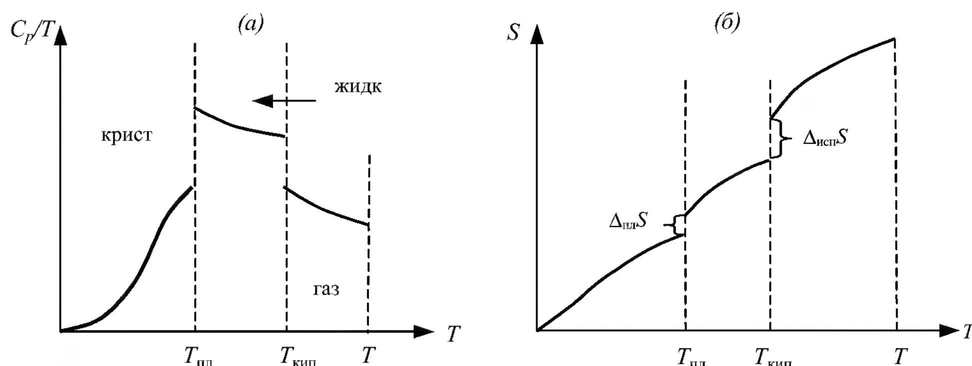


Рис. 4.2 (*а*) *К расчету энтропии по результатам измерения теплоемкости*; (*б*) *зависимость энтропии от температуры*

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К или табулируют значения S^o с шагом по температуре 100 К.

Абсолютные энтропии участников реакции при давлении, отличном от стандартного, находят, интегрируя соотношение (4.21.б):

(4.31) $$S_j(T,p) = S_j^o(T, p^o = 1) - \int_{p^o=1}^{p} \left(\frac{\partial V_j}{\partial T}\right)_p dp .$$

ПРИМЕРЫ

Пример 4-1. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля):

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)\cdot(V-b)=RT.$$

Решение.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}.$$

Интегрируя это равенство, находим зависимость энтропии от объема:

$$S(V)=\int\frac{R}{V-b}dV=R\ln(V-b)+\text{const},$$

где const зависит от температуры.

Пример 4-2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °C при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(S_{(тв)}) = 23.64\ Дж\cdot К^{-1}\cdot моль^{-1},$$

$$C_p(S_{(ж)}) = 35.73 + 1.17\cdot10^{-3}\cdot T\ Дж\cdot К^{-1}\cdot моль^{-1}.$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °C, удельная теплота плавления 45.2 $Дж\cdot г^{-1}$.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °C,

2) плавление,

3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °C.

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T_{пл}}\frac{C_{p(тв)}}{T}dT=0.7\cdot23.64\cdot\ln\frac{392}{298}=4.54\ Дж\cdot К^{-1}.$$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta_{пл}H}{T_{пл}}=\frac{0.7\cdot45.2\cdot32}{392}=2.58\ Дж\cdot К^{-1}.$$

$$\Delta S_3=\int_{T_{пл}}^{T_2}\frac{C_{p(ж)}}{T}dT=0.7\cdot1.17\cdot10^{-3}\cdot(473-392)+0.7\cdot35.73\cdot\ln\frac{473}{392}=4.76\ Дж\cdot К^{-1}.$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=11.88\ Дж\cdot К^{-1}.$$

Ответ. 11.88 $Дж\cdot К^{-1}$.

Пример 4-3. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2:

а) обратимо;

б) против внешнего давления p.

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\text{г}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\text{г}} = -nR\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия – функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс – обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело – энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{окр}}}{T} = -\frac{W}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления, равна:

$$-W = p(V_2 - V_1),$$

а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

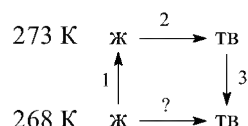
$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 4-4. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при –5 °С. Теплота плавления льда при 0 °С равна 6008 Дж·моль$^{-1}$. Теплоемкости льда и воды равны 34.7 и 75.3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс кристаллизации воды при температуре –5 °C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

1) нагревание воды от –5 °C до температуры кристаллизации (0 °C);
2) кристаллизация воды при 0 °C;
3) охлаждение льда от 0 до –5 °C:



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (4.22):

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{кр}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75.3 \cdot \ln\frac{273}{268} = 77.3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{кр}}}^{T_1} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34.7 \cdot \ln\frac{268}{273} = -35.6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (4.26). Необходимо только иметь в виду, что теплота при кристаллизации выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{кр}} H}{T_{\text{кр}}} = -\frac{1000/18 \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Так как энтропия – функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Энтропия при кристаллизации убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем 1181 Дж·К$^{-1}$, поэтому энтропия Вселенной при кристаллизации воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Ответ. –1181 Дж·К$^{-1}$.

ЗАДАЧИ

4-1. Приведите пример термодинамического процесса, который может быть проведен как обратимо, так и необратимо. Рассчитайте изменение энтропии системы и окружающей среды в обоих случаях.

4-2. Проверьте неравенство Клаузиуса для циклического процесса, представленного в задаче 2.14.

4-3. Рассчитайте мольную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146.2 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

4-4. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11.2 л азота от 0 до 50 °С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0.01 атм.

4-5. Один моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0.5 моль неона при 0 °С и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

4-6. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м^3 воздуха из азота и кислорода (20 об.%) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

4-7. Три моля идеального одноатомного газа (C_V = 3.0 кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), находящегося при T_1 = 350 К и p_1 = 5.0 атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления p_2 = 1.0 атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе.

4-8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.4 моль хлорида натрия от 20 до 850 °С. Мольная теплоемкость хлорида натрия равна:

$$C_p(\text{NaCl}_{(\text{тв})}) = 45.94 + 16.32\cdot10^{-3}\cdot T \text{ Дж·К}^{-1}\text{·моль}^{-1},$$

$$C_p(\text{NaCl}_{(\text{ж})}) = 66.53 \text{ Дж·К}^{-1}\text{·моль}^{-1}.$$

Температура плавления хлорида натрия 800 °С, теплота плавления 31.0 кДж·моль$^{-1}$.

4-9. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоемкость воды принять равной: $C_p(H_2O)$ = 4.184 Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$.

4-10. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды (90 °С) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6.0 кДж·моль$^{-1}$.

4-11. Для некоторого твердого тела найдена зависимость коэффициента расширения от давления в интервале давлений от p_1 до p_2:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2 .$$

Насколько уменьшится энтропия этого тела при сжатии от p_1 до p_2?

4-12. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от давления p_1 до давления p_2:

а) обратимо;

б) против внешнего давления $p < p_2$.

4-13. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии одного моля воды при температуре 300 °C и давлении 2 атм.

4-14. Нарисуйте график зависимости стандартной энтропии воды от температуры в интервале от 0 до 400 K.

4-15. Запишите энтропию одного моля идеального газа как функцию температуры и давления (теплоемкость считать постоянной).

4-16. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля):

$$\left(p+\frac{a}{TV^2}\right)\cdot(V-b)=RT.$$

4-17. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля):

$$pV=RT\cdot\left(1+\frac{b}{V}+\frac{c}{V^2}\right).$$

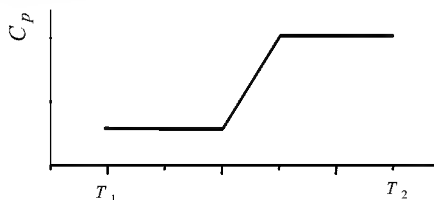
4-18. Один моль газа описывается уравнением состояния:

$$\left(p+f(V)\right)(V-b)=RT\,,$$

где $f(V)$ – некоторая функция, которая не зависит от температуры. Рассчитайте изменение энтропии газа при его необратимом изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2.

4-19. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при –105 °C. Теплота плавления твердого метанола при –98 °C (т.пл.) равна 3160 Дж·моль$^{-1}$. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55.6 и 81.6 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

4-20. Теплоемкость некоторого вещества в интервале температур от T_1 до T_2 изменяется следующим образом:



Постройте график зависимости энтропии вещества от температуры в этом интервале температур.

4-21. Пользуясь справочными данными, приведите пример самопроизвольной химической реакции, для которой стандартное изменение энтропии меньше 0.

4-22. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции $H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$

а) при 25 °C;

б) при 300 °C.

4-23. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25 °C до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что мольная теплоемкость воды не зависит от температуры и равна: C_p = 75.3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж·г$^{-1}$.

4-24. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25 °C до нормальной температуры кипения (80.1 °C) и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что мольная теплоемкость бензола не зависит от температуры и равна: C_p = 136.1 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж·г$^{-1}$.

4-25. 3.00 моль газообразного CO_2 расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру 15.0 °C) против постоянного внешнего давления 1.00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10.0 л и 30.0 л, соответственно. Рассчитайте изменение энтропии:

а) системы, считая CO_2 идеальным газом;

б) окружающей среды;

в) Вселенной (система плюс окружающая среда).

4-26. Стандартная энтропия золота при 25 °C: S°_{298} = 47.40 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. При нагревании до 484 °C энтропия золота увеличивается в 1.5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

4-27. Стандартная энтропия алмаза при 25 °C: S°_{298} = 2.38 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. При нагревании до 167 °C энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

4-28. В ходе некоторого процесса система получила 1.50 кДж теплоты при 350 К. При этом энтропия системы изменилась на +5.51 Дж·К$^{-1}$. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.

4-29. Докажите, что температурная шкала идеального газа и термодинамическая шкала температур, базирующаяся на втором законе термодинамики, совпадают с точностью до постоянного множителя.

4-30. Покажите, что процесс смешения двух жидкостей с температурами T_1 и T_2 в изолированном сосуде является необратимым.

4-31. Можно ли поставить знак равенства между изоэнтропийным и адиабатическим процессом?

§ 5. Термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия и энтропия относятся к классу *характеристических функций*. Функция называется характеристической, если все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены непосредственно через нее и ее частные производные по соответствующим переменным[1]. Эти независимые переменные называют *естественными*. Характеристические функции, по определению, содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Но не все они одинаково удобны для решения конкретных задач. Так, некоторые из естественных переменных, например, энтропию, нельзя измерять (контролировать) в ходе какого-то процесса. Поэтому встает задача перехода от одних переменных к другим – экспериментально измеримым, но с условием сохранения характеристичности самой функции[2]. Такой переход осуществляют с помощью *преобразований Лежандра* (см. пример 5-1).

С помощью этих преобразований вводятся другие характеристические функции:

- *энтальпия*

$$H(S, p, n) = U + pV,$$

- *энергия Гельмгольца*

$$F(T, V, n) = U - TS,$$

- *энергия Гиббса*

$$G(T, p, n) = U + pV - TS = H - TS = F + pV.$$

В скобках указаны их естественные переменные. Функции U, H, F, G называют также *термодинамическими потенциалами*. Все потенциалы не имеют известного абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле. Все они имеют размерность энергии.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основными уравнениями термодинамики* –

[1] Понятие «характеристичность» связано с определенным набором переменных. Функция, характеристическая для одного набора переменных, перестает быть таковой при другом наборе.

[2] Сохранение характеристичности означает, что из данной характеристической функции с помощью некоторых преобразований мы получаем другую, из которой исходная функция восстанавливается однозначно, т.е. при этом в ней сохраняется вся исходная термодинамическая информация о системе.

фундаментальными уравнениями Гиббса. В дифференциальной форме эти уравнения имеют вид:

(5.1.а)
$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\mathbf{n}}dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\mathbf{n}}dV+\sum_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{i\neq j}}dn_i= TdS-pdV+\sum_i\mu_i dn_i\,,$$

(5.1.б)
$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\mathbf{n}}dS+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\mathbf{n}}dp+\sum_i\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_{i\neq j}}dn_i= TdS+Vdp+\sum_i\mu_i dn_i\,,$$

(5.1.в)
$$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\mathbf{n}}dT+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}}dV+\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{i\neq j}}dn_i= -SdT-pdV+\sum_i\mu_i dn_i\,,$$

(5.1.г)
$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{n}}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{n}}dp+\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i\neq j}}dn_i= -SdT+Vdp+\sum_i\mu_i dn_i\,,$$

где химический потенциал

(5.2)
$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i\neq j}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i\neq j}}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i\neq j}}$$

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества и постоянстве естественных переменных и количеств остальных веществ. Равенство химических потенциалов веществ является признаком их химического равновесия; разность химических потенциалов является движущей силой при массопереносе.

Если в системе совершается несколько видов работ, связанных с переносом вещества, то для описания равновесных состояний вместо химического потенциала используют понятие «*полный потенциал*», который помимо химического включает дополнительные вклады от этих видов работ. Например, при изменении электрического заряда системы на dq ее внутренняя энергия изменяется на φdq, где φ – электрический потенциал. Но заряд нельзя перемещать без материального носителя, поэтому, используя условие сохранения заряда $q=F\sum_i z_i n_i$ (F – число Фарадея), уравнение (5.1.а) следует переписать в виде:

(5.3)
$$dU=TdS-pdV+\varphi dq+\sum_i\mu_i dn_i=TdS-pdV+\sum_i\mu_i dn_i+\varphi F\sum_i z_i dn_i= TdS-pdV+\varphi dq+\sum_i(\mu_i+z_iF\varphi)dn_i\,.$$

В этом случае полный (электрохимический) потенциал i-го вещества $\bar{\mu}_i$[1] имеет вид:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i\neq j}} \quad \textbf{(5.4)}$$

Аналогично, если некоторая фаза находится в поле тяготения и имеет большую протяженность вдоль градиента поля, то полный потенциал i-го компонента этой фазы записывается в виде:

$$\mu_i^* = \mu_i + M_i gh, \quad \textbf{(5.5)}$$

где M_i – молярная масса i-го вещества, g – гравитационная постоянная, h – высота.

Зная любой из потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы. Для этого используют *соотношения Максвелла*. Рассмотрим, например, выражение (5.1.а) для внутренней энергии. Так как dU – полный дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad \textbf{(5.6)}$$

Если продифференцировать первое тождество по объему, а второе – по энтропии, то получатся смешанные вторые производные внутренней энергии, которые равны друг другу:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad \textbf{(5.7.а)}$$

При перекрестном дифференцировании остальных уравнений (5.1) получаются еще три соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \textbf{(5.7.б)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \textbf{(5.7.в)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad \textbf{(5.7.г)}$$

---

[1] В настоящее время в электрохимии принято обозначать электрохимический потенциал чертой сверху, $\bar{\mu}_i$. Следует обратить внимание, что это никак не связано с понятием парциального свойства, которое будет введено в § 6.

Аналогичные равенства можно записать и для любых других термодинамических переменных, если воспользоваться условиями равенства смешанных производных функций состояния.

Свойство характеристичности термодинамической функции проиллюстрировано на рис. 5.1, где показано, как с помощью энергии Гиббса и ее частных производных по p,T могут быть выражены остальные термодинамические свойства системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что с их помощью можно указывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство (4.2), выражающее второй закон термодинамики, эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \le 0$ (см. пример 5-2), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства – к необратимым. Поэтому при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса соответствует равновесному состоянию системы.

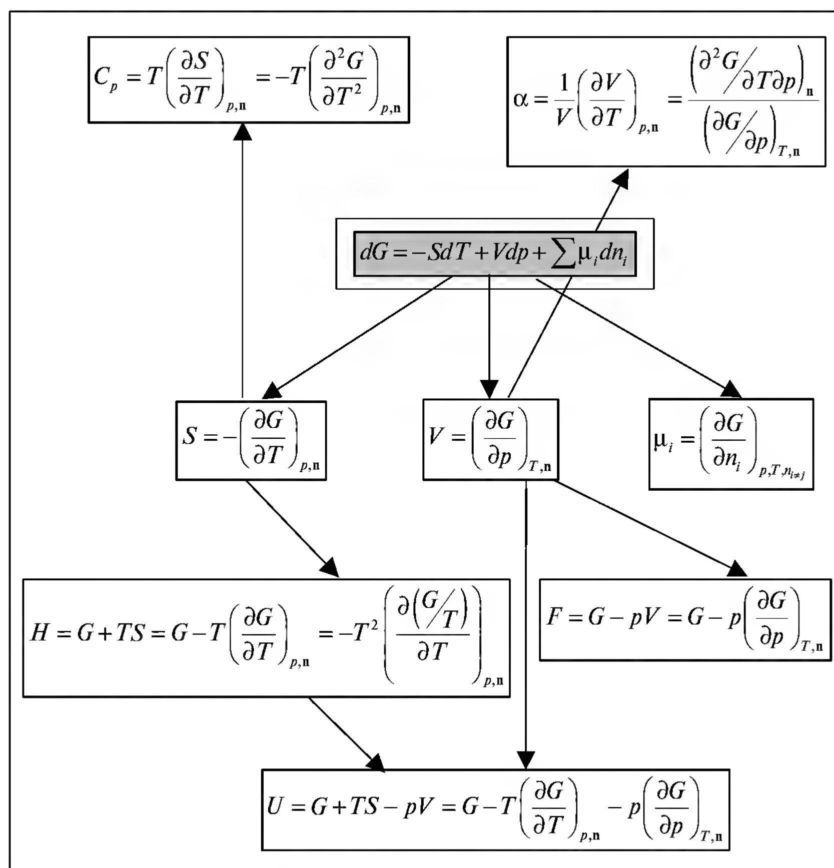


Рис. 5.1 *Связь между характеристической функцией – энергией Гиббса – и другими термодинамическими функциями*

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	**Естественные переменные**	**Условие самопроизвольности**	**Условия равновесия**
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Наибольшее значение в практических термодинамических расчетах имеют два последние потенциала – энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G, т.к. их естественные переменные наиболее удобны для измерения и фиксирования в ходе химических превращений. Функции F и G имеют дополнительный физико-химический смысл. Изменение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равно максимальной работе, которую может совершить система при обратимом процессе:

$$F_1 - F_2 = -W_{\text{max}}. \qquad \textbf{(5.8.а)}$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, изменение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ равно максимальной полезной (т.е. немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = -W_{\text{пол}}. \qquad \textbf{(5.8.б)}$$

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах

1. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры

Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от температуры в закрытых системах может быть определена с помощью фундаментальных уравнений:

$$dF = -SdT - pdV\ ,\ dG = -SdT + Vdp$$

или с помощью *уравнения Гиббса – Гельмгольца:*

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}\,. \qquad \textbf{(5.9)}$$

Функции F и G являются функциями состояния, для них:

(5.10.а)
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S_V,$$

(5.10.б)
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_p.$$

Для интегрирования этих уравнений надо знать температурную зависимость энтропии, которая определяется теплоемкостью системы (формулы (4.21.а)). График зависимости энергии Гиббса[1] от температуры в предположении линейной температурной зависимости теплоемкости приведен на рис. 5.2.а.

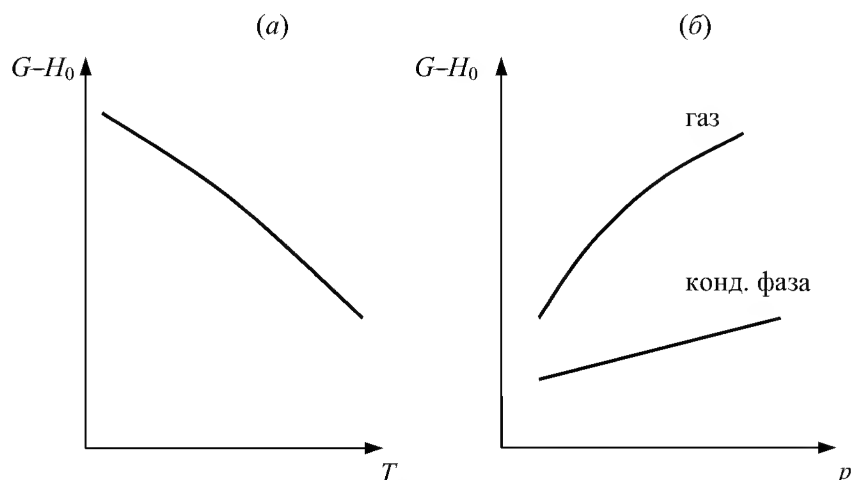


Рис. 5.2 *Зависимость энергии Гиббса:*
(*а*) *от температуры при* p = const, (*б*) *от давления при* T = const

2. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изотермическом расширении или сжатии

Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре может быть определена интегрированием производных:

(5.11.а)
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,$$

(5.11.б)
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

[1] Энергия Гиббса вещества отсчитана относительно условно выбранного уровня H_0.

Для восстановления вида этой зависимости необходимо знать уравнение состояния фазы. Так, для идеального газа

$$F(V_2) - F(V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}, \qquad \textbf{(5.12.а)}$$

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad \textbf{(5.12.б)}$$

Если $p_1 = p° = 1$ бар, то говорят о *стандартной энергии Гиббса, $G°$*

$$G(p) - G^{\circ}(p^{\circ}) = nRT \ln p. \qquad \textbf{(5.12.в)}$$

На рис. 5.2.б приведены графики зависимости энергии Гиббса от давления при T = const для конденсированной фазы и газа.

3. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при химической реакции

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим три из них на примере энергии Гиббса.

I. По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то изменение энергии Гиббса в химической реакции

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = \sum_j \nu_j \mathrm{B}_j$$

равно

$$\Delta_r G_T = \sum_j \nu_j G_j(T) - \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T. \qquad \textbf{(5.13.а)}$$

В стандартных условиях

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \sum_j \nu_j G_j^{\circ}(T) - \sum_i \nu_i G_i^{\circ}(T) = \Delta_r H_T^{\circ} - T\Delta_r S_T^{\circ}. \qquad \textbf{(5.13.б)}$$

II. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^{\circ}(T) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^{\circ}(T) \qquad \textbf{(5.14)}$$

или

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^{\circ} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^{\circ} - T\left[\sum_j \nu_j S_j^{\circ} - \sum_i \nu_i S_i^{\circ}\right].$$

Для расчета $\Delta_r G$ при условиях, отличных от стандартных, используют соотношение (5.11.б).

Изменение энергии Гельмгольца химической реакции между идеальными газами связано с энергией Гиббса

(5.15) $$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta\nu RT\ ,$$

где $\Delta\nu$ – изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции. Для реакций в конденсированной фазе при небольших давлениях

(5.16) $$\Delta_r G \cong \Delta_r F\ .$$

III. Стандартная энергия Гиббса реакции может быть рассчитана с помощью *стандартных приведенных потенциалов*:

(5.17.а) $$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}\ ,$$

(5.17.б) $$\Phi'^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}\ ,$$

где $G^\circ(T)$ – стандартное значение энергии Гиббса при температуре T, $H^\circ(0)$, $H^\circ(298)$ – стандартные значения энтальпии при температурах 0 и 298 К.

Функции $\Phi^\circ(T)$ и $\Phi'^\circ(T)$ вычисляются для газов по молекулярным данным, а для конденсированных фаз – на основании экспериментальных данных по теплоемкости. Связь между приведенными потенциалами и стандарной энергией Гиббса реакции выражается соотношениями:

(5.18.а) $$\Delta_r G^\circ(T) = -T\Delta_r\Phi^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(0) = -T\left[\sum_j \nu_j \Phi_j^\circ - \sum_i \nu_i \Phi_i^\circ\right] + \Delta_r H^\circ(0)\ ,$$

(5.18.б) $$\Delta_r G^\circ(T) = -T\Delta_r\Phi'^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(298) = = -T\left[\sum_j \nu_j \Phi_j'^\circ - \sum_i \nu_i \Phi_i'^\circ\right] + \Delta_r H^\circ(298)\ ,$$

где $\Delta_r H^\circ(0)$, $\Delta_r H^\circ(298)$ – стандартные энтальпии реакции при 0 и 298 К.

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. Выполните преобразования Лежандра для функций:

а) одной переменной $y = \cos(x)$,

б) двух переменных $U = U(S,V)$.

Решение. Преобразования Лежандра являются примером так называемых контактных преобразований и имеют вид:

$$X = x'(x),\ Y(x) = xy'(x) - y(x),\ Y'(X) = x,$$

$$x = Y'(X),\ y(x) = XY'(X) - Y(X),\ y'(x) = X.$$

Преобразования Лежандра переводят одну функцию в другую, в которой одна или несколько независимых переменных заменены на соответствующие частные производные от первоначальной функции.

а) $y = \cos(x)$, $(dy/dx) = -\sin(x)$;
с точностью до знака $Y(x) = \cos(x) + x\cdot\sin(x)$.

б) $U = U(S,V)$, $dU = TdS - pdV$.

Чтобы перейти к другим переменным, например (S, p), надо к исходной функции прибавить pV:

$$U + pV \equiv H,$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

Пример 5-2. Покажите, что из второго закона термодинамики следует уменьшение энергии Гиббса при протекании самопроизвольного процесса в закрытой системе при $p,T = \text{const}$. Примите, что отсутствуют все виды работ, кроме работы расширения.

Решение. Для обеспечения изотермичности система должна находиться в тепловом контакте с источником теплоты. Этот источник вместе с источником работы, который поддерживает постоянное давление на внешней границе системы, можно включить в расширенную изолированную систему. При протекании изобарно-изотермического процесса при $W_{\text{пол}} = 0$ изменение энтропии системы составит $\Delta S_{\text{ист}}$. В ходе процесса система получает (или отдает) теплоисточнику количество теплоты:

$$Q_{\text{сист}} = \Delta H_{\text{сист}} = -Q_{\text{ист}},$$

$$\Delta S_{\text{ист}} = -\frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T}.$$

Общее изменение энтропии всех участников процесса в изолированной системе составит

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T}, \quad dT = 0, \quad dp = 0, \quad W_{\text{пол}} = 0.$$

В соответствии со вторым законом термодинамики

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta H_{\text{сист}}}{T} \geq 0.$$

Последнее неравенство равносильно

$$\Delta H_{\text{сист}} - T\Delta S_{\text{сист}} \leq 0, \quad \Delta(H - TS)_{\text{сист}} \leq 0, \quad \Delta G_{\text{сист}} \leq 0.$$

Пример 5-3. Внутренняя энергия некоторой системы известна как функция энтропии и объема, $U(S,V)$. Найдите температуру и теплоемкость этой системы.

Решение. Из основного уравнения термодинамики (5.1.а) следует, что температура – это частная производная внутренней энергии по энтропии:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V .$$

Изохорная теплоемкость определяет скорость изменения энтропии с температурой:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V .$$

Воспользовавшись свойствами частных производных, можно выразить производную энтропии по температуре через вторую производную внутренней энергии:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} .$$

Пример 5-4. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре:

а) для произвольной системы;

б) для идеального газа.

Решение. а) Если основное уравнение в форме (5.1.б) поделить на dp при постоянной температуре, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V .$$

Производную энтропии по давлению можно выразить с помощью соотношения Максвелла (5.7.г):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V .$$

б) Для идеального газа $V(T) = nRT / p$. Подставляя эту функцию в последнее тождество, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{nR}{p}\right) + \frac{nRT}{p} = 0 .$$

Энтальпия идеального газа не зависит от давления.

Пример 5-5. Два моля гелия (идеальный газ, мольная теплоемкость $C_p = 5/2\ R$) нагревают от 100 °С до 200 °С при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение эн-

тропии гелия, S^{o}_{373} = 131.7 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

Решение. Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (5.10.б):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = -\int\limits_{373}^{473} S(T)dT\ .$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной темлоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}\ .$$

Интегрирование этого выражения от 373 К до T дает:

$$S(T) = n\left(S^{o}_{373} + \int\limits_{373}^{T} \frac{C_p}{T}dT\right) = n\left(S^{o}_{373} + C_p \ln T - C_p \ln 373\right).$$

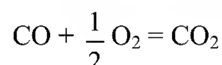
Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:

$$\Delta G = -\int\limits_{373}^{473} S(T)dT = -n\left[\left(S^{o}_{373} - C_p \ln 373\right)T + C_p T \ln T - C_p T\right]_{373}^{473} = -26850 \text{ Дж.}$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, т.к. уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при T = const и p = const.

Ответ. ΔG = –26850 Дж.

Пример 5-6. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$$

при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

Решение. Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	**Энтальпия образования $\Delta_f H^{o}_{298}$, кДж·моль$^{-1}$**	**Энтропия S^{o}_{298}, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$**	**Теплоемкость C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$**
CO	–110.5	197.6	29.14
O_2	0	205.0	29.40
CO_2	–393.5	213.7	34.57
Реакция	$\Delta_r H^{o}_{298}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_r S^{o}_{298}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\Delta_r C_p$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	–283.0	–86.4	–9.27

Примем, что $\Delta_r C_p$ = const. Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(CO_2) - f(CO) - \frac{1}{2} f(O_2).$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 K можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме (3.7.б):

$$\Delta_r H^\circ_{500} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{500} \Delta_r C_p dT = -283000 + (-9.27) \cdot (500 - 298) = -284.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 K можно рассчитать по формуле (4.22):

$$\Delta_r S^\circ_{500} = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = -86.4 + (-9.27) \cdot \ln(500/298) = -91.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 K:

$$\Delta_r G^\circ_{500} = \Delta_r H^\circ_{500} - 500 \Delta_r S^\circ_{500} = -284900 - 500 \cdot (-91.2) = -239.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать формулу (5.11.б) и использовать условие идеальности газов ($\Delta V = \Delta \nu RT / p$, $\Delta\nu$ – изменение числа молей газов в реакции):

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta \nu RT \ln(p_2/p_1) =$$

$$= -240200 + (-0.5) \cdot 8.31 \cdot 500 \cdot \ln(3) = -242.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.
Ответ. $\Delta_r G = -242.5$ кДж·моль$^{-1}$.

ЗАДАЧИ

5-1. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных G, T, p.

5-2. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре:

а) для произвольной системы;

б) для идеального газа.

5-3. Известно, что внутренняя энергия некоторого вещества не зависит от его объема. Как зависит давление вещества от температуры? Ответ обоснуйте.

5-4. Выразите производные $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G$ через другие термодинамические параметры и функции.

5-5. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-6. Для некоторого вещества известно уравнение состояния $p(V, T)$. Как изменяется теплоемкость C_V с изменением объема? Решите задачу:

а) в общем виде;

б) для какого-либо конкретного уравнения состояния (кроме идеального газа).

5-7. Докажите тождество:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p .$$

5-8. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом:

$$F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V),$$

где a, b, c, d – константы.

Найдите давление, энтропию и теплоемкость C_V этого вещества. Дайте физическую интерпретацию константам a, b, d.

5-9. Нарисуйте график зависимости энергии Гиббса индивидуального вещества от температуры в интервале от 0 до $T > T_{\text{кип}}$.

5-10. Для некоторой системы известна энергия Гиббса:

$$G(T,p) = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0,$$

где a, R, S_0, U_0 – постоянные.

Найдите уравнение состояния $p(V,T)$ и зависимость $U(V,T)$ для этой системы.

5-11. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0 ,$$

где a, b, c, d – константы.

Выведите уравнение состояния $p(V,T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V,T)$. Каков физический смысл постоянных a, b, c?

5-12. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

$$p = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V}\right),$$

где $B(T)$ – известная функция температуры.

5-13. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид: $C_V = aT^3$ при температуре 0 – 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

5-14. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид: $U = aT^4 + U_0$ при температуре 0 – 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_V от температуры в этом диапазоне.

5-15. Выведите соотношение между теплоемкостями:

$$C_p - C_V = -T\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V\right].$$

5-16. Исходя из тождества $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$, докажите тождество:

$$C_p - C_V = -\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}.$$

5-17. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T. Найдите ΔU, ΔH, ΔS, ΔF и ΔG для этого процесса.

5-18. Вычислите изменение H, U, F, G, S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота (C_V = 5/2 R). Энтропия газа в исходном состоянии равна 213.4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, газ можно считать идеальным.

5-19. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298 К:

а) одного моля жидкой воды;

б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

5-20. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95 °С и 1 атм равно 546 Дж·моль$^{-1}$. Рассчитайте энтропию паров воды при 100 °С, если энтропия жидкой воды равна 87.0 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95 °С?

5-21. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 104 °С и 1 атм равно –437 Дж·моль$^{-1}$. Рассчитайте энтропию паров воды при 100 °С, если энтропия жидкой воды равна 87.0 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 104 °С?

5-22. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97 °С и 1 атм, энтропия жидкой и газообразной воды при этой температуре равна 87.0 и 196.0 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, соответственно. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 97 °С?

5-23. Давление над одним молем твердой меди при температуре 25 °С увеличили от 1 до 1000 атм. Найти ΔU, ΔH, ΔS, ΔF. Медь считать несжимаемой, плотность 8.96 г·см$^{-3}$, изобарный коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 5.01\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$.

5-24. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G^o_{298}$) жидкой и газообразной воды, если известны следующие данные:

$\Delta_f H^o_{298}(H_2O_{(г)}) = -241.8$ кДж·моль$^{-1}$,

$\Delta_f H^o_{298}(H_2O_{(ж)}) = -285.6$ кДж·моль$^{-1}$,

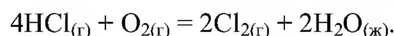
$S^o_{298}(H_2) = 130.6$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$S^o_{298}(O_2) = 205.0$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$S^o_{298}(H_2O_{(г)}) = 188.5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$S^o_{298}(H_2O_{(ж)}) = 69.8$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

5-25. Рассчитайте $\Delta G°$ при 25 °С для химической реакции:

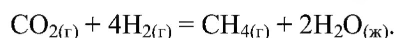


$$4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}.$$

Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны:

$\Delta_f H°(HCl) = -22.1$ ккал·моль$^{-1}$, $S°(O_2) = 49.0$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,
$\Delta_f H°(H_2O_{(ж)}) = -68.3$ ккал·моль$^{-1}$; $S°(Cl_2) = 53.3$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,
$S°(HCl) = 44.6$ кал·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $S°(H_2O_{(ж)}) = 16.7$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

5-26. Рассчитайте $\Delta G°$ при 25 °С для химической реакции:

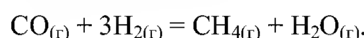


$$CO_{2(г)} + 4H_{2(г)} = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(ж)}.$$

Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °C равны:

$\Delta_f H°(CO_2) = -94.1$ ккал·моль$^{-1}$, $S°(CO_2) = 51.1$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,
$\Delta_f H°(CH_4) = -17.9$ ккал·моль$^{-1}$, $S°(H_2) = 31.2$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,
$\Delta_f H°(H_2O_{(ж)}) = -68.3$ ккал·моль$^{-1}$; $S°(CH_4) = 44.5$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,
$S°(H_2O_{(ж)}) = 16.7$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

5-27. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца $\Delta G°$ и $\Delta F°$ при 300 °C для химической реакции:



$$CO_{(г)} + 3H_{2(г)} = CH_{4(г)} + H_2O_{(г)}.$$

Теплоемкости веществ считать постоянными.

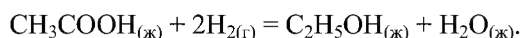
5-28. Найдите энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные:

$\Delta_f H^o_{298}(NH_3) = -46.2$ кДж·моль$^{-1}$,

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	29.1	28.8	35.7
S^o_{298}, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	191.5	130.6	192.5

Считать, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

5-29. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца $\Delta G°$ и $\Delta F°$ при 60 °C для химической реакции:



$$CH_3COOH_{(ж)} + 2H_{2(г)} = C_2H_5OH_{(ж)} + H_2O_{(ж)}.$$

Теплоемкости веществ считать постоянными.

5-30. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца $\Delta G°$ и $\Delta F°$ при 700 °C для химической реакции:



$$CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}.$$

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

5-31. Вычислите изменение энергии Гиббса при изменении давления от 1 атм до 0.01 атм при 298 К:

а) одного моля жидкого бензола (плотность 0.89 г·см$^{-3}$);

б) одного моля паров бензола (идеальный газ).

5-32. Напишите выражение для бесконечно малого изменения давления как функции энергии Гиббса и температуры. Найдите частные производные давления по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-33. Напишите выражение для бесконечно малого изменения давления как функции энтальпии и энтропии. Найдите частные производные давления по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-34. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции энтальпии и давления. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-35. Пусть известна стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T_1. Найдите стандартную энергию Гиббса при температуре T_2, считая, что:

а) энтальпия реакции не зависит от температуры;

б) изменение теплоемкости в реакции не зависит от температуры.

5-36. Для решеточного газа известно уравнение состояния:

$$p(V,T) = -\frac{RT}{a}\ln\left(1-\frac{a}{V}\right)$$

(a – постоянная). Найдите зависимость внутренней энергии от объема и энтальпии от давления для такого газа.

5-37. Для некоторого газа известно уравнение состояния:

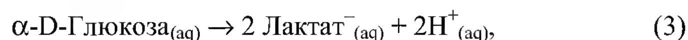
$$p(V,T) = \frac{RT}{V}\cdot\left(1+\frac{a}{V}+\frac{b}{V^2}\right)$$

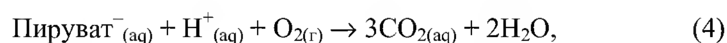
(a, b – постоянные). Найдите зависимость внутренней энергии от объема для такого газа.

5-38. Используя данные таблицы, рассчитайте величины стандартных энергий Гиббса следующих реакций:


α-D-Глюкоза$_{(aq)}$ + $O_{2(г)}$ → 2 Пируват$^-_{(aq)}$ + $2H^+_{(aq)}$ + $2H_2O$, (1)


L-аспартат$^-_{(aq)}$ + $1/2O_{2(г)}$ → Оксалоацетат$^{2-}$ + NH_4^+, (2)


α-D-Глюкоза$_{(aq)}$ → 2 Лактат$^-_{(aq)}$ + $2H^+_{(aq)}$, (3)


Пируват$^-_{(aq)}$ + $H^+_{(aq)}$ + $O_{2(г)}$ → $3CO_{2(aq)}$ + $2H_2O$, (4)


Оксалоацетат$^{2-}$ + H_2O → Пируват$^-_{(aq)}$ + $HCO_3^-{}_{(aq)}$. (5)

Вещество	**$\Delta_f G°$(водн. р-р), ккал·моль$^{-1}$**	**Вещество**	**$\Delta_f G°$(водн. р-р), ккал·моль$^{-1}$**
α-D-Глюкоза	–219.22	H^+	0
Пируват$^-$	–113.44	HCO_3^-	–140.31
L-аспартат$^-$	–166.99	CO_2	–92.31
Лактат$^-$	–123.76	H_2O	–56.69
Оксалоацетат$^{2-}$	–190.53	NH_4^+	–19.00

5-39. Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить в топливном элементе в результате реакции сгорания метана при 298 K.

5-40. Рассчитайте (а) максимальную работу и (б) максимальную полезную работу, которую можно получить при кристаллизации переохлажденной воды при –5 °С и 1.0 атм. Плотности воды и льда при –5 °С равны 0.999 г·см$^{-3}$ и 0.917 г·см$^{-3}$ соответственно.

5-41. При 298 K стандартные энтальпия и энергия Гиббса сгорания сахарозы равны –5645 кДж·моль$^{-1}$ и –5797 кДж·моль$^{-1}$, соответственно. Оцените количество полезной работы, которое можно получить при повышении температуры до 37 °С – температуры крови.

5-42. Было найдено, что объем нового полимера экспоненциально зависит от давления $V = V_0 e^{-p/p^*}$, где p – избыточное давление, а p^* – постоянная величина. Выведите выражение, описывающее зависимость энергии Гиббса этого полимера от избыточного давления. Какой процесс в сжатом материале протекает спонтанно при снятии давления?

Глава 2 Приложения химической термодинамики

§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов

Раствор – фаза переменного состава. Различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Основными характеристиками раствора являются его состав и химические потенциалы компонентов раствора.

Состав растворов обычно выражают в мольных долях, весовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность). Формулы для расчета различных концентраций приведены в таблице.

Массовая доля w_i (g_i – масса i-го вещества)	$w_i = g_i / \sum g_i$
Мольная доля x_i (n_i – количество i-го вещества в молях)	$x_i = n_i / \sum n_i$
Моляльность m_i – количество i-го компонента (в молях) в 1000 г растворителя	$m_i = \frac{1000 n_i}{g_1}$
Молярность c_i – количество i-го компонента (в молях) в 1 л раствора	$c_i = \frac{n_i}{V}$

Для пересчета концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями (индекс 1 относится к растворителю, 2 – к растворенному веществу):

$$\text{молярность} \to \text{моляльность: } m = \frac{1000c}{1000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльность} \to \text{мольная доля: } x_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M_1},$$

где ρ – плотность раствора, M_i – молярная масса i-го компонента раствора.

Внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца при фиксированных интенсивных переменных обладают важным свойством однородности: если количества всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и значения соответствующей термодинамической функции Z увеличиваются во столько же раз. Функции нескольких переменных, удовлетворяющие уравнению

(6.1) $$Z(kn_1, kn_2, ...kn_j) = k^{\alpha} Z(n_1, n_2, ..., n_j),$$

называют однородными функциями. Параметр α получил название *показателя однородности*. Термодинамические потенциалы G, F, H, U являются однородными функциями первой степени от количеств веществ.

Для однородной функции первой степени выполняется теорема Эйлера:

(6.2) $$Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq j}} n_i .$$

В соответствии с ней, внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гельмгольца и Гиббса могут быть записаны в виде

(6.3.а) $$U = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i ,$$

(6.3.б) $$H = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i ,$$

(6.3.в) $$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i ,$$

(6.3.г) $$G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i .$$

Частные производные термодинамических функций (Z) по количеству i-го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов получили название *парциальных мольных величин*:

(6.4) $$\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} ,$$

(6.5) $$Z = \sum_i \overline{Z}_i n_i ,$$

где Z – любое экстенсивное свойство, $\overline{Z}_i$ – соответствующая ему парциальная мольная величина.

Если воспользоваться определением химического потенциала (5.2), то для энергии Гиббса при p, T = const можно записать

$$G = \sum_i \mu_i n_i \,. \tag{6.6.а}$$

Для индивидуальных веществ (i = 1)

$$G_{\text{m}} = \frac{G}{n} = \mu \,. \tag{6.6.б}$$

Для U, H, F равенства (6.6) не выполняются, так как их естественные переменные помимо n_i включают не только интенсивные, но и еще одну экстенсивную переменную (S или V), поэтому производные $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i \neq j}}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i \neq j}}$, $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i \neq j}}$, также равные химическому потенциалу, не являются парциальными величинами. Это означает, что наращивание количества вещества в системе при V = const (или S = const) приведет к изменению интенсивных параметров, в то время как увеличение количества вещества в системе при постоянстве давления и температуры интенсивных параметров не изменяет (если сохраняется неизменным состав фазы).

Следует обратить внимание на некоторые особенности парциальных величин:

- они характеризуют не само свойство, а скорость его изменения, поэтому в отличие от мольных величин ($Z_{\text{m}} = Z/n$) они могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевые и даже бесконечные);
- парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому при определении численного значения парциальной величины необходимо указывать состав.

Парциальные мольные величины любых компонентов гомогенной смеси – это интенсивные величины, зависящие от температуры, давления и концентраций других компонентов. Соответствующие зависимости выражаются уравнениями, аналогичными уравнениям Максвелла, например:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_{i \neq j}} = -\overline{S}_i \,, \tag{6.7}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_{i \neq j}} = \overline{V}_i \,. \tag{6.8}$$

Парциальные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга. Связь между ними можно установить, если сравнить полные дифференциалы исходной функции $Z(T, p, \mathbf{n})$ и $Z = \sum_i \overline{Z}_i n_i$:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \overline{Z}_i dn_i ,$$

(6.9)
$$dZ = \sum_i n_i d\overline{Z}_i + \sum_i \overline{Z}_i dn_i .$$

Из равенства левых частей двух последних уравнений следует

(6.10)
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n} dp - \sum_i n_i d\overline{Z}_i = 0.$$

Уравнение (6.10) получило название *уравнения Гиббса–Дюгема*. В применении к энергии Гиббса ($Z = G$) оно имеет наиболее распространенную форму:

(6.11.а)
$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0 .$$

При p, T = const это уравнение переходит в

(6.11.б)
$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 .$$

Уравнение Гиббса–Дюгема позволяет по известной зависимости парциальной мольной величины одного компонента от состава рассчитывать парциальные величины других компонентов и далее – общие (интегральные) свойства фазы (см. пример 6-1).

Следует отметить, что понятие «парциальное мольное свойство» в равной мере относится и к гомогенным, и к гетерогенным смесям. В последнем случае химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны, а парциальные энтропии и объемы скачкообразно изменяются при переходе через границу раздела фаз. Парциальные мольные функции i-го компонента гетерогенной смеси принято обозначать двумя чертами сверху, $\overline{\overline{Z}}_{i,\mathrm{m}}$.

При термодинамическом описании систем обычно приходится иметь дело не с абсолютными значениями функций, а с их изменением при образовании фазы из чистых компонентов. Поэтому в термодинамике особое внимание уделяют выбору уровня отсчета свойств и понятию относительных термодинамических функций. Разность между парциальной мольной величиной в растворе, $\overline{Z}_i$, и мольной величиной для чистого компонента, Z_i°, называется *относительной парциальной*

мольной величиной, $\Delta\overline{Z}_i$. Величина *относительного интегрального мольного свойства* для системы в целом (6.12.а) и для двухкомпонентного раствора, в частности, записывается следующим образом:

$$\Delta Z = Z - \sum_i x_i Z_i^{o} = \sum_i x_i \Delta\overline{Z}_i \ , \qquad \textbf{(6.12.а)}$$

$$\Delta Z = Z - (x_1 Z_1^{o} + x_2 Z_2^{o}) = x_1 \overline{\Delta Z}_1 + x_2 \overline{\Delta Z}_2 \ . \qquad \textbf{(6.12.б)}$$

В газах за уровень отсчета свойств *i*-го компонента принимают свойства *i*-го идеального газа при температуре *T* и единичном давлении.

В конденсированных фазах принято несколько различных систем отсчета свойств:

- если речь идет об образовании *фазы постоянного состава* (другие названия: *точечная или линейная фаза, соединение*), то ее свойства (*Z*) отсчитывают относительно свойств чистых веществ в структурах, наиболее устойчивых при заданной температуре и давлении 1 бар ($Z_1^{o,\alpha}, Z_2^{o,\beta}$), то есть, в стандартном состоянии. *Функции образования*, $\Delta_f Z$, записываются как

$$\Delta_f Z = Z - (1-x) Z_1^{o,\alpha} - x Z_2^{o,\beta} \ . \qquad \textbf{(6.13)}$$

- В *конденсированных (жидких или твердых) растворах* приняты две системы отсчета свойств – *симметричная* и *асимметричная*. В симметричной системе сравнения за уровень отсчета принимают свойства чистых компонентов при заданной температуре и давлении 1 бар, но при условии, что компоненты имеют то же фазовое состояние, что и раствор[1]. В этом случае говорят, что функции образования совпадают с *функциями смешения*[2] («mix» от англ. mixture – смесь):

$$\Delta_{mix} Z = \Delta_f Z = Z^{\alpha} - (1-x) Z_1^{o,\alpha} - x Z_2^{o,\alpha} \ . \qquad \textbf{(6.14)}$$

- В асимметричной системе сравнения свойства растворителя отсчитывают относительно чистого вещества, а свойства растворенного вещества – относительно предельно разбавленного раствора. Асимметричная система сравнения используется при рассмотрении растворов твердых веществ в жидких растворителях. При описании твердых растворов ее практически не используют.

---

[1] Более подробно этот вопрос рассмотрен далее в п. «*Уровень отсчета свойств раствора*».

[2] Происходит от представлений об образовании раствора в результате смешения компонентов в одинаковом агрегатном состоянии.

Идеальные и предельно-разбавленные растворы

Удобной системой сравнения свойств раствора является *идеальный раствор*. Под идеальным обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*. Согласно закону Рауля,

- ☐ ***Давление пара растворителя p_i над раствором пропорционально мольной доле растворителя x_i в растворе:***

(6.15.а) $$p_i = p_i^s x_i,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором, p_i^s – давление насыщенного пара над чистым компонентом (символ «s» означает «saturated» – насыщенный), x_i – мольная доля i-го компонента в растворе.

Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

(6.15.б) $$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2,$$

то есть относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле x_2 растворенного вещества.

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений* p_1 и p_2:

(6.16) $$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + \left(p_1^s - p_2^s\right) x_1,$$

то есть давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – *закон Генри*:

(6.17) $$p_2 = K_Г x_2,$$

где $K_Г$ – константа Генри.

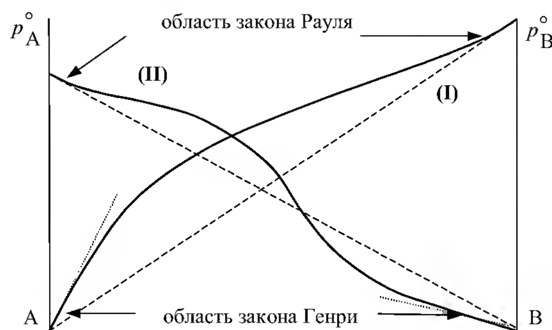


Рис. 6.1 *Изотермы давления пара в системе с положительными (I) и знакопеременными (II) отклонениями от закона Рауля*

В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_Г = p_2^s$). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля (рис. 6.1).

<u>Идеальному</u> поведению соответствуют следующие выражения для химических потенциалов компонентов раствора:

- для газа[1]:

$$\mu_i(p,T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln p_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln p + RT\ln x_i \qquad \textbf{(6.18.а)}$$

- для конденсированных растворов:

$$\mu_i(p,T) = \mu_i^{\circ}(T,p) + RT\ln x_i\,, \qquad \textbf{(6.18.б)}$$

где μ_i° – химический потенциал компонента в стандартном состоянии, p – общее давление в системе.

Мольная энергия Гиббса идеального бинарного раствора может быть представлена в виде суммы

$$G_{\text{m}} = \frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_1 + n_2} = x_1\left(\mu_1^{\circ} + RT\ln x_1\right) + x_2\left(\mu_2^{\circ} + RT\ln x_2\right) = \\ = (1-x)\mu_1^{\circ} + x\mu_2^{\circ} + RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\right]. \qquad \textbf{(6.19)}$$

Изменение *мольных термодинамических функций при образовании такого бинарного идеального раствора*

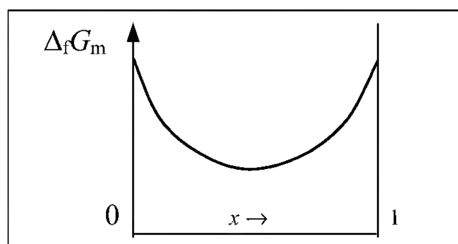
$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}} = RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\right], \qquad \textbf{(6.20.а)}$$

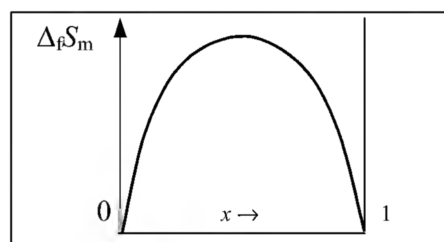
$$\Delta_{\text{f}}S_{\text{m}} = -\left(\frac{\partial\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}}{\partial T}\right)_p = -R\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\}, \qquad \textbf{(6.20.б)}$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}} = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}}{T}\right)\right)_p = 0\,, \qquad \textbf{(6.20.в)}$$

$$\Delta V_{\text{m}} = \left(\frac{\partial\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}}{\partial p}\right)_T = 0\,. \qquad \textbf{(6.20.г)}$$

Признаком идеальности раствора является аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплоемкостей и энтальпий компонентов. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения.





Функции образования идеального раствора (T = *const*) **Рис. 6.2**

[1] См. (5.12.в) и (6.6.б).

Газовые растворы обычно ведут себя идеально при небольших давлениях (до нескольких атмосфер). Перечисленные выше условия (6.20) можно рассматривать и как определение *идеального жидкого или твердого раствора*. Эти условия соблюдаются, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры, например, в смесях оптически активных изомеров или компонентов, различающихся только по изотопному составу, например H_2O и D_2O.

Идеальный газ и идеальная конденсированная фаза – предельные модели реальных объектов.

Реальные растворы

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие *активности*. Активность a_i – безразмерная величина, определяемая через разность химических потенциалов этого вещества в данной фазе и в стандартном состоянии:

(6.21)
$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}.$$

Если пар вещества ведет себя как идеальный газ, то активность можно определить через экспериментально измеряемые величины:

(6.22)
$$a_i = \frac{p_i}{p_i^s},$$

где p_i – давление насыщенного пара i-го компонента над раствором, p_i^s – давление насыщенного пара чистого i-го вещества при той же температуре T и в том же фазовом состоянии, что и раствор.

Активность a_i выражается в виде произведения мольной доли x_i компонента на его *коэффициент активности* γ_i:

(6.23)
$$a_i = \gamma_i x_i.$$

Если активность выражать через разные концентрации, соответственно, будет изменяться и значение коэффициента активности γ:

(6.24)
$$a = \gamma_x x = \gamma_c c = \gamma_m m.$$

Коэффициенты активности – безразмерные величины, характеризующие работу, которую надо совершить при перемещении i-го компонента из идеального раствора в реальный при постоянной температуре, давлении и концентрации. В зависимости от выбранной системы сравнения, коэффициенты активности компонентов определяют на основании отклонений парциальных давлений паров компонентов от закона Рауля или от закона Генри. В симметричной системе сравнения коэф-

фициенты активности растворенного вещества и растворителя рассчитывают по формуле:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i p_i^s}. \qquad (6.25)$$

При $x_i \to 1$, $\gamma_i \to 1$, то есть $a_i \to x_i$.

С помощью (6.25) также можно определить значение γ растворителя в асимметричной системе сравнения. Коэффициент активности растворенного вещества в данном случае рассчитывают с использованием констант Генри:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i K_{\text{Г},i}}. \qquad (6.26)$$

При $x_i \to 0$, $\gamma_i \to 1$, то есть $a_i \to x_i$.

Химический потенциал i-го компонента идеального раствора описывается выражением (6.18.б). В случае реального раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_{i(\text{ид})} + RT \ln \gamma_i. \qquad (6.27)$$

В общем случае мольная энергия Гиббса неидеального бинарного раствора может быть представлена в виде суммы

$$\begin{aligned} G &= (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT\big((1-x)\ln a_1 + x\ln a_2\big) = \\ &= (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT\big((1-x)\ln(1-x) + x\ln x\big) + G^{\text{ex}}. \end{aligned} \qquad (6.28)$$

Уровень отсчета свойств раствора

Первые два слагаемых в (6.28) определяют уровень отсчета свойств раствора относительно чистых компонентов, имеющих структуру раствора. Такой выбор стандартного состояния для функций смешения обеспечивает их непрерывность во всем интервале составов $0 \le x \le 1$ (x – мольная доля второго компонента), включая и составы чистых компонентов. При расчетах фазовых равновесий характеристические функции различных фаз должны иметь единый уровень отсчета, иначе левая часть равенства (6.28) станет разрывной функцией состава раствора. Так как реальное состояние компонентов может отличаться от состояния раствора, для «выравнивания» этих состояний используются *параметры стабильности*. Параметры стабильности характеризуют изменение термодинамических свойств веществ при фазовом переходе от структуры чистого компонента к структуре раствора. На рис. 6.3 схематично изображены

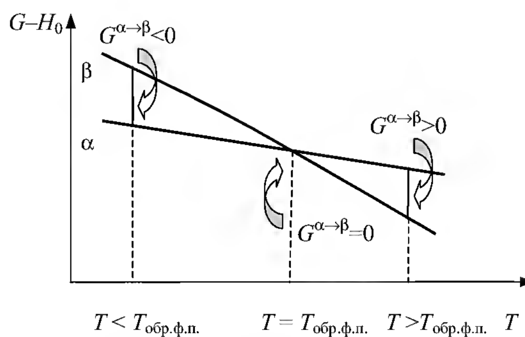


Рис. 6.3 *Иллюстрация понятия «параметр стабильности»*

кривые $G(T) - H_0$ для двух фаз α и β, а также отмечены значения параметров стабильности $G^{\alpha} \to G^{\beta}$ при различных температурах.

Значения параметров стабильности могут быть рассчитаны по известным значениям энтальпий, энтропий и теплоемкостей веществ при фазовых переходах. Если в интервале температур $T \div T_{пл}$ разность мольных теплоемкостей кристаллической фазы и жидкости можно считать постоянной, то соответствующие параметры стабильности компонентов записываются следующим образом:

(6.29.а)
$$G_{m,1}^{s\to l} = G_{m,1}^{l} - G_{m,1}^{s} = \Delta_{пл}H_1(T) - T\cdot\Delta_{пл}S_1(T) =$$
$$= \Delta_{пл}H_1(T_{пл,1}) + \Delta_{пл}C_{p,1}(T_{пл,1} - T) - T\cdot(\Delta_{пл}S_1(T_{пл,1}) + \Delta_{пл}C_{p,1}\cdot\ln(T_{пл,1}/T)),$$

(6.29.б)
$$G_{m,2}^{s\to l} = G_{m,2}^{l} - G_{m,2}^{s} = \Delta_{пл}H_2(T) - T\cdot\Delta_{пл}S_2(T) =$$
$$= \Delta_{пл}H_2(T_{пл,2}) + \Delta_{пл}C_{p,2}(T_{пл,2} - T) - T\cdot(\Delta_{пл}S_2(T_{пл,2}) + \Delta_{пл}C_{p,2}\cdot\ln(T_{пл,2}/T)).$$

Эти выражения упрощаются, если считать разности теплоемкостей жидкой и твердой фаз ($\Delta_{пл}C_{p,1}$ и $\Delta_{пл}C_{p,2}$) равными нулю:

(6.29.в)
$$G_{m,1}^{s\to l} = G_{m,1}^{l} - G_{m,1}^{s} = \Delta_{пл}H_1(T_{пл,1}) - \Delta_{пл}S_1(T_{пл,1})(T_{пл,1} - T) =$$
$$= \Delta_{пл}H_1(T_{пл,1})(1 - T/T_{пл,1}),$$

(6.29.г)
$$G_{m,2}^{s\to l} = G_{m,2}^{l} - G_{m,2}^{s} = \Delta_{пл}H_2(T_{пл,2})(1 - T/T_{пл,2}),$$

где $\Delta_{пл}S_i$ и $\Delta_{пл}H_i$ – мольные энтропии и энтальпии плавления соответствующих компонентов системы при температуре плавления $T_{пл}$.

Для растворов газов стандартной системой сравнения служат гипотетические состояния компонентов идеальных газов при стандартном давлении $p° = 1$ бар. Если пары веществ можно считать идеальными одноатомными газами, то параметры стабильности газов относительно жидкости выражаются следующим образом:

(6.30.а)
$$G_{m,1}^{g\to l} = G_{m,1}^{l} - G_{m,1}^{g} = RT\cdot\ln p_1^{s} = \Delta_{исп}H_1° - T\Delta_{исп}S_1°,$$

(6.30.б)
$$G_{m,2}^{g\to l} = G_{m,2}^{l} - G_{m,2}^{g} = RT\cdot\ln p_2^{s} = \Delta_{исп}H_2° - T\Delta_{исп}S_2°,$$

где p_i^{s} – давление насыщенного пара чистого жидкого i-го компонента, $\Delta_{исп}H_i°$ и $\Delta_{исп}S_i°$ – стандартные энтальпия и энтропия испарения.

Избыточная энергия Гиббса

Последнее слагаемое в (6.28), G^{ex}, описывает разницу в энергиях Гиббса реального и идеального растворов. Эту функцию называют *избыточной энергией Гиббса* раствора

(6.31)
$$G^{ex} = G - \{(1-x)\mu_1° + x\mu_2°\} - RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} =$$
$$= RT\{(1-x)\ln\gamma_1 + x\ln\gamma_2\}.$$

Температурно-концентрационную зависимость $G^{ex}(T, x)$ часто описывают полиномами[1]:

$$G^{ex} = (1-x)\,x\cdot(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \ldots), \qquad g_n = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^{-2} + \ldots, \qquad \textbf{(6.32)}$$

где g_i – варьируемые параметры, которые подбирают так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Множитель $(1 - x)\cdot x$ обеспечивает выполнение граничных условий: $G^{ex}(x = 0) = G^{ex}(x = 1) = 0$.

Равенство нулю всех коэффициентов g_n соответствует *идеальному* раствору, для регулярных растворов $g_{00} \neq 0$, *квазирегулярных* – g_{00}, $g_{01} \neq 0$, *субрегулярных* – g_{00}, $g_{10} \neq 0$, *атермальных* – $g_{01} \neq 0$.

При таком представлении избыточной энергии Гиббса двухкомпонентного раствора химические потенциалы компонентов:

$$\mu_1 = G - x(\partial G/\partial x)_{p,T} = \\ = \mu_1^\circ + RT\ln(1-x) + x^2\cdot(g_0 + g_1(2x-1) + g_2x(3x-2) + \ldots), \qquad \textbf{(6.33.а)}$$

$$\mu_2 = G + (1-x)(\partial G/\partial x)_{p,T} = \\ = \mu_2^\circ + RT\ln x + (1-x)^2\cdot(g_0 + 2g_1x + 3g_2x^2 + \ldots). \qquad \textbf{(6.33.б)}$$

Изменение других термодинамических функций при образовании раствора можно найти дифференцированием энергии Гиббса смешения по соответствующим переменным:

$$\Delta_{mix}S = -(\partial(\Delta_{mix}G)/\partial T)_p = -R\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} - (\partial G^{ex}/\partial T)_p, \qquad \textbf{(6.34)}$$

$$\Delta_{mix}H = -T^2\,(\partial(\Delta_{mix}G/T)/\partial T)_p. \qquad \textbf{(6.35)}$$

Регулярные и атермальные растворы традиционно принято выделять особо как наиболее простые классы неидеальных растворов. Для регулярных растворов энтропия смешения совпадает с энтропией смешения идеального раствора, а единственной причиной отклонения от идеальности является наличие теплоты смешения. Коэффициенты активности зависят от температуры:

$$\ln\gamma_1 = \frac{x^2 g_{00}}{RT}, \qquad \ln\gamma_2 = \frac{(1-x)^2 g_{00}}{RT}. \qquad \textbf{(6.36)}$$

Для атермальных растворов теплота смешения равна нулю, но имеется избыточная энтропия смешения. Коэффициенты активности компонентов от температуры не зависят:

$$\ln\gamma_1 = \frac{x^2 g_{01}}{R}, \qquad \ln\gamma_2 = \frac{(1-x)^2 g_{01}}{R}. \qquad \textbf{(6.37)}$$

[1] Существуют и другие способы представления функции G^{ex}, в том числе – полиномиальные.

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества растворенного вещества, называют *коллигативными свойствами*. К ним относятся: понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем описывается формулами:

(6.38.а)
$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 x_2}{\Delta_{\text{пл}} H} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{пл}} H} = K_{\text{К}} \cdot m_2,$$

(6.38.б)
$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 x_2}{\Delta_{\text{исп}} H} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{исп}} H} = K_{\text{Э}} \cdot m_2,$$

где m_2 – моляльность раствора, $K_{\text{К}}$ и $K_{\text{Э}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, x_2 – мольная доля растворенного вещества, $\Delta_{\text{пл}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}H$ – энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ – температуры плавления и кипения растворителя, M_1 – молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению

(6.39.а)
$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_1} \ln a_1 = \frac{RT}{\overline{V}_1} x_2,$$

где a_1 – активность растворителя ($\approx x_1$), x_2 – мольная доля растворенного вещества, $\overline{V}_1$ – мольный объем растворителя. В разбавленных растворах это выражение преобразуется в *уравнение Вант-Гоффа*:

(6.39.б)
$$\pi = cRT,$$

где c – молярность раствора.

ПРИМЕРЫ

Пример 6-1. Покажите, как с помощью набора значений коэффициентов активности первого компонента рассчитать коэффициенты активности второго компонента.

Решение. Запишем для двухкомпонентной системы уравнение Гиббса–Дюгема:

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \quad \text{или} \quad d\ln\gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1 .$$

Интегрируем последнее равенство:

$$\ln\gamma_2 = -\int_{\text{при } x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1 .$$

Численное значение подынтегрального выражения можно найти аналитическим или графическим способом.

В первом случае подбирается функция, описывающая экспериментальные данные в пределах погрешностей эксперимента.

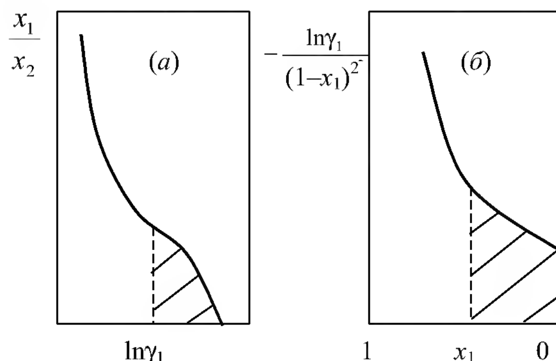
Во втором интеграл определяют графически, соответствующее построение приведено на рисунке (*а*). При $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) величина $\ln\gamma_1$ имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь соответствует подынтегральному выражению.

Можно также использовать вспомогательную функцию α_1 (метод Даркена),

$$\alpha_1 = \frac{\ln\gamma_1}{(1-x_1)^2} = \frac{\ln\gamma_1}{x_2^2},$$

$$\ln\gamma_2 = -\alpha_1 x_1 x_2 - \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 dx_2 = -\alpha_1 x_1 x_2 + \int_{x_2=1}^{x_2} \alpha_1 dx_1$$

интеграл определяют графическим способом (см. рисунок (*б*)):



Пример 6-2. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0.09719 и 0.08927 л·моль$^{-1}$ соответственно, а их парциальные мольные объемы в эквимолярном растворе равны 0.10010 и 0.10640 л·моль$^{-1}$. Рассчитайте мольный объем эквимолярного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Объем раствора равен

$$V = n_1\overline{V_1} + n_2\overline{V_2} = 0.5\cdot 0.10010 + 0.5\cdot 0.10640 = 0.10325 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

Общий объем до смешения

$$V_0 = 0.5\cdot 0.09719 + 0.5\cdot 0.08927 = 0.09323 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = V - V_0 = 0.10325 - 0.09323 = 0.01002 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

Пример 6-3. Энергия Гиббса смешения жидких растворов описывается уравнением:

$$\Delta_{mix}G = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\} + (1-x)\cdot x\cdot g_0.$$

Получите выражения для химических потенциалов компонентов этого раствора.

Решение:

$$\Delta_{mix}G = G - \{(1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ\} = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x)\cdot x\cdot g_0$$

Так как $\mu_1 = G - x(\partial G/\partial x)_{p,T}$ и $\mu_2 = G + (1-x)(\partial G/\partial x)_{p,T}$, то

$$\Delta\mu_1 = \Delta_{mix}G - x(\partial\Delta_{mix}G/\partial x)_{p,T} =$$
$$= RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x)\cdot x\cdot g_0 - x\{RT(\ln x - \ln(1-x)) + g_0\cdot(1-2x)\} =$$
$$= RT\ln(1-x) + x^2 g_0;$$

$$\Delta\mu_2 = \Delta_{mix}G + (1-x)(\partial\Delta_{mix}G/\partial x)_{p,T} =$$
$$= RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x)\cdot x\cdot g_0 + (1-x)\{RT(\ln x - \ln(1-x)) + g_0\cdot(1-2x)\} =$$
$$= RT\ln x + (1-x)^2 g_0.$$

Пример 6-4. Избыточная энергия Гиббса жидких растворов Ga – As описывается выражением:

$$G^{ex} = x(1-x)\cdot(2597\cdot R - 4.61\cdot RT).$$

Рассчитайте значения коэффициентов активности галлия и мышьяка при $x_{As} = 0.45$ и $T = 1600$ K.

Решение. Химические потенциалы компонентов раствора выражаются через интегральные свойства с помощью уравнений:

$\mu_{Ga} = G - x(\partial G/\partial x)_{p,T}$ $\qquad$ $\mu_{As} = G + (1-x)(\partial G/\partial x)_{p,T}$

$\mu^{ex}_{Ga} = x^2\cdot(2597R - 4.61RT)$ $\qquad$ $\mu^{ex}_{As} = (1-x)^2(2597R - 4.61RT)$

С другой стороны,

$\mu^{ex}_{Ga} = (1-x)RT\ln\gamma_{Ga}$, $\qquad$ $\mu^{ex}_{As} = xRT\ln\gamma_{As}$,

$$\gamma_{Ga} = \exp\frac{x^2(2597/T - 4.61)}{1-x} = \exp\frac{0.45^2(2597/1600 - 4.61)}{1-0.45} = 0.333,$$

$$\gamma_{As} = \exp\frac{(1-x)^2(2597/T - 4.61)}{x} = \exp\frac{0.55^2(2597/1600 - 4.61)}{0.45} = 0.134.$$

Пример 6-5. Рассчитайте состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100 °С, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100 °С равны 1350 Торр и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля:

$$760 = 556 + (1350 - 556)\cdot x_1,$$

откуда $x_1 = 0.257$.

Мольная доля толуола в растворе равна

$$x_2 = 1 - x_1 = 0.743.$$

Мольная доля бензола в паре равна

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^{\circ}}{p} = \frac{0.257 \cdot 1350}{760} = 0.456.$$

Соответственно, мольная доля толуола в паре равна

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.544.$$

Пример 6-6. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7.52\cdot10^{-3}$ атм при 25 °C. Определите молярную массу гемоглобина.

Решение.

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \cdot 10^{-3}\ \text{кг} \cdot 0.08206\ \text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298.15\ \text{К}}{1\ \text{л} \cdot 7.52 \cdot 10^{-3}\ \text{атм}} = 65\ \text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Пример 6-7. Изоэлектрические растворы сывороточного альбумина быка (САБ) при 25 °C имеют осмотические давления, приведенные в таблицах. В случае раствора нативного САБ в 0.15 М NaCl:

Концентрация САБ, г·см$^{-3}$	0.002	0.003	0.004	0.006
Осмотическое давление, см растворителя	0.73	1.10	1.47	2.22

В случае раствора денатурированного САБ в смеси 6 М хлористого гуанидина и 0.1 М меркаптоэтанола получены следующие данные:

Концентрация САБ, г·см$^{-3}$	0.002	0.003	0.004	0.006
Осмотическое давление, см растворителя	0.69	1.08	1.50	2.45

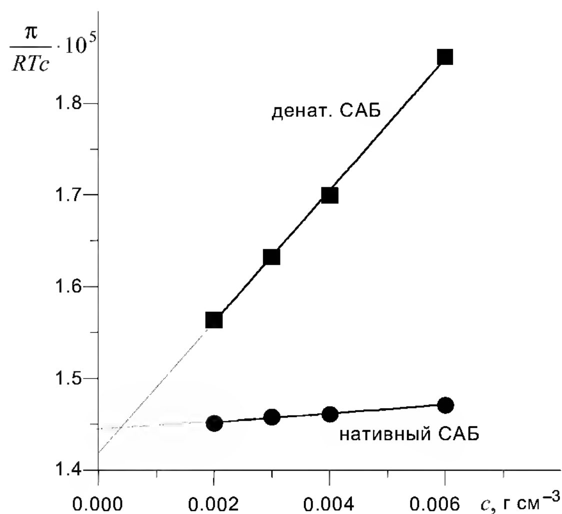
Плотность 0.15 М раствора NaCl можно принять равной 1.0, а плотность смеси 6 М хлористого гуанидина и 0.1 М меркаптоэтанола – 1.14 г·см$^{-3}$. Чему равна молярная масса нативного и денатурированного САБ?

Решение. В разбавленных растворах

$$\pi = \frac{RTn_2}{\overline{V}_1} = \frac{RT}{\overline{V}_1}\frac{g_2}{M_2} = \frac{RT}{M_2}c,$$

Для идеальных растворов $\pi/c = \text{const}$

для неидеальных $\pi/(RTc) = A_1 + A_2c + \ldots$ $(A_1 = 1/M_2)$.



c, г·см$^{-3}$	$\pi/RTc\cdot10^5$	
	нативн. САБ	денат. САБ
0.002	1.451	1.564
0.003	1.458	1.632
0.004	1.461	1.700
0.006	1.471	1.851

Для нативного САБ:

$$\pi/RTc = 1.4421\cdot10^{-5} + 4.829\cdot10^{-5}\,c,$$

т.е. $1 / M_2 = 1.4421\cdot10^{-5}$,

$$M_2 = 69341 \approx 69000 \text{ г·моль}^{-1}.$$

Для денатурированного САБ:

$$\pi/RTc = 1.4173\cdot10^{-5} + 7.186\cdot10^{-4}c,$$

т.е. $1 / M_2 = 1.4173\cdot10^{-5}$,

$$M_2 = 70557 \approx 71000 \text{ г·моль}^{-1}.$$

Пример 6-8. Проба нелетучей жирной кислоты общей формулы $C_nH_{2n-3}COOH$ массой 1.263 г растворена в 500 г CCl_4. Температура кипения раствора составила 76.804 °С. Определите, какая кислота была исследована, если $T_{кип}(CCl_4)$ = 76.76 °С, а моляльная эбулиоскопическая постоянная равна 4.88 К·кг·моль$^{-1}$.

Решение.

$$M_2 = \frac{K_э \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot g_1},$$

$$M_2 = \frac{4.88 \cdot 1.263 \cdot 1000}{(349.954 - 349.91) \cdot 500} = 280.1 \text{ г·моль}^{-1}.$$

Индекс n находим, решая уравнение:

$$12n + 1\cdot(2n - 3) + 12 + 2\cdot16 + 1 = 280, \quad n = 17.$$

Была исследована линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ (витамин F).

ЗАДАЧИ

6-1. Если один компонент проявляет отрицательное отклонение от закона Рауля, что можно сказать об отклонении от закона Рауля давления пара второго компонента?

6-2. Есть ли однозначная связь между знаком отклонения от закона Рауля и знаком энтальпии смешения?

6-3. Покажите, что если закон Рауля справедлив для одного компонента раствора во всей области составов, то он также выполняется и для второго компонента.
Указание: воспользуйтесь уравнением Гиббса–Дюгема.

6-4. Давления пара чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25 °C равны 26.54 и 15.27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль $CHCl_3$ и 1 моль CCl_4.

6-5. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80 °C давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.75. Рассчитайте состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.50.

6-6. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20 °C давление пара этанола равно 5.93 кПа, а метанола 11.83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20 °C.

6-7. Давления пара чистых бензола и толуола при 60 °C равны 51.3 и 18.5 кПа. При каком давлении закипит при 60 °C раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

6-8. Давления пара чистых C_6H_5Cl и C_6H_5Br при 140 °C равны 1.237 бар и 0.658 бар. Рассчитайте состав раствора C_6H_5Cl – C_6H_5Br, который при давлении 1 бар кипит при температуре 140 °C, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

6-9. Температура кипения смеси вода-нафталин (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97.7 кПа равна 98.0 °C. Давление пара воды при этой температуре равно 94.3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

6-10. Константа Генри для CO_2 в воде при 25 °C равна $1.25 \cdot 10^6$ Торр. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25 °C, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0.1 атм.

6-11. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25 °С равны $4.40 \cdot 10^9$ Па и $8.68 \cdot 10^9$ Па соответственно. Рассчитайте состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25 °С, если воздух над водой состоит из 80% N_2 и 20% O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.

6-12. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0 °С равны $2.54 \cdot 10^4$ бар и $5.45 \cdot 10^4$ бар соответственно. Рассчитайте понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 80% N_2 и 20% O_2 по объему при давлении 1.0 бар. Криоскопическая константа воды равна 1.86 К·кг·моль$^{-1}$.

6-13. При 25 °С давление пара хлорметана над его раствором в углеводороде при разных мольных долях следующее:

x_{CH_3Cl} (р-р)	0.005	0.009	0.019	0.024
p_{CH_3Cl}, Торр	205	363	756	946

Покажите, что в этом интервале мольных долей раствор подчиняется закону Генри и рассчитайте константу Генри.

6-14. При 57.2 °С и давлении 1.00 атм мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон-метанол с мольной долей ацетона в растворе $x_A = 0.400$ равна $y_A = 0.516$. Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давления пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равны 786 и 551 Торр соответственно.

6-15. Для раствора этанол – хлороформ при 35 °С получены следующие данные:

$x_{этанола}$ (р-р)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$y_{этанола}$ (пар)	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$p_{общее}$, кПа	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

6-16. Для раствора CS_2 – ацетон при 35.2 °С получены следующие данные:

x_{CS_2} (р-р)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
p_{CS_2}, кПа	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$p_{ацетона}$, кПа	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

6-17. Для раствора вода – *н*-пропанол при 25 °С получены следующие данные:

$x_{н\text{-пропанола}}$ (р-р)	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$p_{воды}$, кПа	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$p_{н\text{-пропанола}}$, кПа	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *н*-пропанола 0.20, 0.40, 0.60 и 0.80 на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

6-18. Парциальные мольные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0.4 равны 17.35 и 39.01 $см^3 \cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объем раствора, содержащего 0.4 моль метанола и 0.6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0.998 и 0.791 $г \cdot см^{-3}$ соответственно.

6-19. Парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0.2 равны 17.9 и 55.0 $см^3 \cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола равны 0.998 и 0.789 $г \cdot см^{-3}$ соответственно.

6-20. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0.4693 равны 74.166 и 80.235 $см^3 \cdot моль^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

6-21. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25 °С равна 0.914 $г \cdot см^{-3}$. Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен 17.4 $см^3 \cdot моль^{-1}$.

6-22. Общий объем раствора этанола, содержащего 1.000 кг воды, при 25 °С описывается выражением

$$V(мл) = 1002.93 + 54.6664\, m - 0.36394\, m^2 + 0.028256\, m^3,$$

где m – моляльность раствора.

Рассчитайте парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1.000 кг воды и 0.500 кг этанола.

6-23. Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при 25 °С описывается выражением

$$V(см^3 \cdot моль^{-1}) = 32.28 + 18.216\, m^{1/2},$$

где m – моляльность раствора.

Используя уравнение Гиббса–Дюгема, получите выражение для парциального мольного объема воды в этом растворе. Мольный объем чистой воды при 25 °С равен 18.079 $см^3 \cdot моль^{-1}$.

6-24. При 18 °С общий объем раствора, образующегося при растворении $MgSO_4$ в 1 кг H_2O, описывается уравнением

$$V(см^3) = 1001.21 + 34.69 \cdot (m - 0.07)^2.$$

Рассчитайте парциальные мольные объемы компонентов при $m = 0.05$.

6-25. В какой пропорции (а) по мольной доле, (б) по массе следует смешать гексан и гептан, чтобы достичь наибольшего значения энтропии смешения?

6-26. Для газирования воды в домашних условиях используют сифон, в котором создается давление двуокиси углерода 5.0 атм. Оцените молярную концентрацию образующейся содовой воды.

6-27. Бензол и толуол образуют практически идеальный раствор. Температура кипения чистого бензола равна 80.1 °С. Рассчитайте разность химических потенциалов бензола в растворе и в чистом виде при температуре кипения и $x_{\text{бензола}} = 0.30$. Чему было бы равно давление пара, если бы в действительности коэффициент активности бензола в этом растворе был бы равен 0.93, а не 1.00?

6-28. Выведите выражения для химического потенциала μ_1 и коэффициента активности γ_1 первого компонента субрегулярного раствора.

6-29. Выведите выражения для химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов атермального раствора.

6-30. Выведите выражения для химического потенциала μ_2 и коэффициента активности γ_2 второго компонента квазирегулярного раствора.

6-31. Избыточную энергию Гиббса раствора метилциклогексана (МСН) и тетрагидрофурана (THF) при 303.15 К можно аппроксимировать выражением:

$$G^{ex} = RT\cdot x(1-x)\cdot\{0.4857 - 0.1077(2x-1) + 0.0191(2x-1)^2\},$$

где x – мольная доля метилциклогексана.

Рассчитайте энергию Гиббса смешения раствора, образующегося из 1.00 моль МСН и 3.00 моль THF.

6-32. Избыточная энергия Гиббса некоторой бинарной смеси описывается выражением $gRTx(1-x)$, где g – постоянная величина, x – мольная доля растворенного вещества А. Получите выражение для химических потенциалов компонентов А и В в растворе и изобразите их концентрационную зависимость.

6-33. Коэффициент активности γ_2, выраженный в мольных долях растворенного вещества, в разбавленном растворе равен $\gamma_2 = \exp(ax^2)$, где $a = \text{const}$ при данной температуре. Выведите выражение для коэффициента активности γ_1 через a и x_1.

6-34. Относительный химический потенциал калия в жидких растворах K – Rb описывается уравнением

$$\Delta\mu_K = \mu_K - \mu°_K = RT\cdot\ln(1-x) + x^2\cdot(-56.334 + 8.251\cdot x).$$

Выведите выражение для расчета концентрационной зависимости химического потенциала второго компонента (Rb) этого раствора.

6-35. Рассчитайте минимальную осмотическую работу, совершаемую почками для выделения мочевины при 36.6 °С, если концентрация мочевины в плазме 0.005 моль·л$^{-1}$, а в моче 0.333 моль·л$^{-1}$.

6-36. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью 0.88 г·см$^{-3}$) в осмометре при 25 °С равна 11.6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

6-37. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг·моль$^{-1}$. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25 °С в Па и в мм столбика раствора. Примите плотность раствора равной 1.0 г·см$^{-3}$.

6-38. При 30 °С давление пара водного раствора сахарозы равно 31.207 Торр. Давление пара чистой воды при 30 °С равно 31.824 Торр. Плотность раствора равна 0.99564 г·см$^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

6-39. Плазма человеческой крови замерзает при –0.56 °С. Каково ее осмотическое давление при 37 °С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

6-40. Молярную массу фермента определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20 °С, а затем экстраполируя данные к нулевой концентрации. Получены следующие данные:

c, мг·см$^{-3}$	3.211	4.618	5.112	6.722
h, см	5.746	8.238	9.119	11.990

Рассчитайте молярную массу фермента.

6-41. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64.7 °С, теплота испарения 262.8 кал·г$^{-1}$. Температура кипения хлороформа 61.5 °С, теплота испарения 59.0 кал·г$^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с большей точностью?

6-42. Рассчитайте температуру замерзания водного раствора, содержащего 50.0 г этиленгликоля в 500 г воды.

6-43. Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г CS_2, кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого CS_2 равна 319.2 К. Эбулиоскопическая постоянная CS_2 равна 2.37 К·кг·моль$^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2?

6-44. 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитайте:

а) давление пара,

б) осмотическое давление,

в) температуру замерзания,

г) температуру кипения раствора.

Давление пара чистой воды при 20 °C равно 2314.9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 К·кг·моль$^{-1}$ соответственно.

6-45. Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода $H(CH_2)_nH$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9.47 °C. Температура замерзания бромистого этила 10.00 °C, криоскопическая постоянная 12.5 К·кг·моль$^{-1}$. Рассчитайте *n*.

6-46. При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения CCl_4 76.75 °C, теплота испарения 46.5 кал·г$^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

6-47. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1.28 °C. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1.395 °C. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5.12 и 1.86 К·кг·моль$^{-1}$.

6-48. Определите молярную массу γ-глобулина по результатам измерения осмотического давления изоэлектрических растворов γ-глобулина в 0.15 М NaCl при 37 °C. Плотность растворителя равна 1000.2 кг·м$^{-3}$.

c (г·л$^{-1}$)	12.6	23.5	36.2	58.1
h, см растворителя	7.10	21.00	46.00	112.20

6-49. Молярную массу гемоглобина определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20 °C. Плотность растворителя равна 999.8 кг·м$^{-3}$. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если получены следующие результаты

c, г·л$^{-1}$	0.5	1	2	3.5
h, см	0.270	0.690	2.030	5.160

6-50. Было показано, что изоэлектрические растворы денатурированной альдолазы в смеси 6 М хлористого гуанидина и 0.1 М меркаптоэтанола при 25 °C имеют следующие осмотические давления:

c альдолазы, г·см$^{-3}$	0.0012	0.0018	0.0027	0.0037	0.0051
h, см растворителя	0.66	1.01	1.56	2.22	3.19

Плотность растворителя равна 1.14 г·см$^{-3}$. Чему равна молярная масса денатурированной альдолазы? Как можно прокомментировать полученный результат, если известно, что молекула нативной альдолазы, содержащая несколько полипептидных цепей, имеет молярную массу 158000 г·моль$^{-1}$?

§ 7. Гетерогенные равновесия. Правило фаз Гиббса. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а интенсивные свойства одинаковы в любых точках, называется *гомогенной*. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение некоторых свойств, то такие системы относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. *Фаза* – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела[1]. Фаза может быть образована одним или несколькими составляющими веществами. Напомним (см. § 1), что *составляющими* называют любые структурные единицы, которые отражают количественный и качественный состав фазы. *Компоненты* – это минимальный набор веществ, достаточный для получения всех других составляющих.

Фазы и составляющие вещества выбирают, как правило, на основании результатов фазового или химического анализов. Для определения компонентов и независимых реакций в сложных системах необходимо дополнительно располагать сведениями о кинетике взаимных превращений составляющих веществ. Если какие-либо из составляющих не вступают в химические реакции по кинетическим причинам или неподвижны (т.е. не могут перемещаться из одной фазы в другую), то такие вещества всегда считаются компонентами. Если кинетические ограничения отсутствуют, то процедуру выбора компонентов можно формализовать с использованием методов линейной алгебры. Так, в случае гомогенной системы число компонентов равно рангу *формульной матрицы*[2], а число независимых реакций – разности между числом составляющих и компонентов (см. пример 7-1).

В гетерогенных системах числа компонентов и фаз связаны между собой соотношением, получившим название *правила фаз Гиббса*.

Правило фаз Гиббса

Рассмотрим закрытую систему, состоящую из K компонентов, каждый из которых может находиться в Φ фазах. Определим *число степеней свободы системы, С,* как число переменных, которые можно варьи-

---

[1] Согласно Дж.Гиббсу «фаза – состояние вещества, не зависящее от размеров и формы системы».

[2] Формульная матрица системы – матрица, каждый столбец которой выражает элементный состав одного составляющего вещества.

ровать, не изменяя фазового состояния системы. Оно равно разности между общим количеством переменных, описывающих состояние системы, и числом уравнений, связывающих эти переменные.

Состояние системы определено, если заданы количества компонентов и параметры, характеризующие силовые (термический, механический и т.п.) контакты системы с окружением. Число таких контактов (обозначим их через m) равно числу слагаемых $P_j dx_j$ в правой части уравнения

$$dU = \sum_j P_j dx_j + \sum_i \mu_i dn_i .$$

В каждой фазе независимыми являются $(K - 1)$ концентраций компонентов (поскольку сумма мольных долей компонентов в каждой фазе равна единице). Если число фаз равно Φ, то общее число переменных, необходимых для полного описания состояния системы, составляет $\{m + \Phi(K - 1)\}$. При этом следует принимать во внимание наличие $K(\Phi - 1)$ уравнений связи между этими переменными:

1-ый компонент: $\mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\beta)},\ \mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\varepsilon)}, \ldots, \mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\phi)}$

2-ой компонент: $\mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\beta)},\ \mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\varepsilon)}, \ldots, \mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\phi)}$

....

K-ый компонент: $\mu_{K(\alpha)} = \mu_{K(\beta)},\ \mu_{K(\alpha)} = \mu_{K(\varepsilon)}, \ldots \mu_{K(\alpha)} = \mu_{K(\phi)}$

Всего $K(\Phi - 1)$ уравнений

Если имеются и другие условия связи между переменными (обозначим их n), то их также необходимо учитывать при определении числа степеней свободы системы. Например, если в системе протекают химические реакции, то n равно числу независимых уравнений реакций.

В общем случае число независимых переменных будет равно:

(7.1.) $$C = m + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) - n = m - n + K - \Phi.$$

Полученное выражение называют *правилом фаз Гиббса*[1]. Если $m = 2$ (термическое и механическое равновесия) и отсутствуют дополнительные условия связи ($n = 0$), то приходим к наиболее распространенной форме записи правила фаз

(7.2) $$C = K - \Phi + 2.$$

Присутствие в системе неподвижных компонентов никак не отражается на числе степеней свободы, так как такие компоненты не участвуют в химических контактах между фазами.

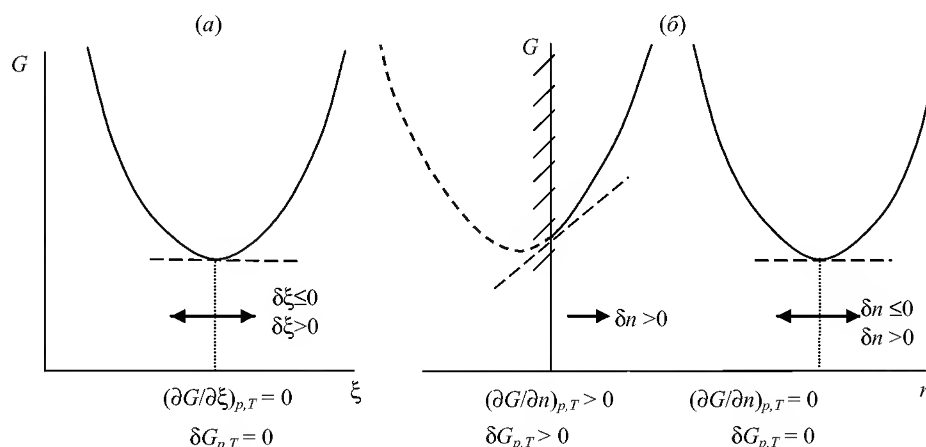
---

[1] В некоторых учебниках предлагается иной вывод правила фаз (см. например, [9] в списке литературы к главе 1).

Расчеты равновесий в гетерогенных и гомогенных системах

Общим условием равновесия закрытой системы при постоянстве температуры и давления является минимум энергии Гиббса системы по внутренним переменным. При расчетах гомогенных (химических) равновесий внутренними переменными являются количества составляющих веществ, гетерогенных – количества фаз и составы каждой из них. Так как система закрыта, количества составляющих не могут изменяться независимо, они связаны уравнением материального баланса (см. табл. 7.1). Поэтому речь идет о нахождении условного экстремума функции *G*.

При рассмотрении химических равновесий на концентрации составляющих веществ накладывается естественное условие – они должны быть положительными. В равновесной смеси всегда присутствуют все возможные составляющие, пусть даже в незначительных количествах. Количество каждого из составляющих веществ в условиях динамического равновесия может изменяться в любую сторону (как уменьшения, так и увеличения), т.е. возможны двухсторонние вариации концентраций составляющих (см. рис. 7.1.а). В этом случае условие равновесия записывается как $\delta G_{p,T,\mathbf{n}} = 0$.



Двухсторонний (а) и граничный (б) экстремумы энергии Гиббса при расчетах химических (а) и фазовых (б) равновесий. **Рис. 7.1**

При равновесии в гетерогенной системе некоторые из возможных фаз могут при заданных условиях отсутствовать. Соответственно, при расчетах гетерогенных равновесий рассматривают две ситуации.

1. Если какая-то фаза присутствует в равновесной смеси, то возможны двухсторонние вариации ее количества, и условие равновесия записывается аналогично химическому равновесию, т.е. $\delta G_{p,T,\mathbf{n}} = 0$; соответствующее частное условие равновесия:

$$\mu_i' = \mu_i''.$$

2. Если же фаза в смеси отсутствует, то ее количество может только возрастать, т.е. реализуются односторонние вариации соответствующей внутренней переменной $\delta n_i > 0$. Значит, имеет место *граничный экстремум* (см. рис. 7.1.б). Тогда условие равновесия запишется в виде неравенства $\delta\, G_{p,T,\mathbf{n}} > 0$ и

$$\mu_i' > \mu_i''.$$

Ограничения на значения внутренних переменных приводят к различным формулировкам условий равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, что схематически отражено в табл. 7.1. Эти различия необходимо учитывать при постановке и решении задач на расчет фазовых и химических равновесий.

Таблица 7.1

Расчеты равновесий в гомогенных и гетерогенных системах (при *p*, *T*, n = const)
(i – нумерация компонентов, j – составляющих, k – фаз)

Химические (гомогенные) равновесия	**Фазовые (гетерогенные) равновесия**
Исходные данные	
p, T, $\mathbf{n}$, набор всех возможных[1] составляющих веществ, $G_j(p,\ T,\ x_j)$	p, T, $\mathbf{n}$, набор возможных фаз, $G^{(k)}(p,\ T,\ n_i^{(k)})$
Определяемые параметры	
равновесный состав x_j гомогенной смеси веществ	фазовый состав системы $n^{(k)}$, химический состав x_j каждой из сосуществующих фаз
Условие равновесия общее – $\min G$ *при* p, T, $\mathbf{n} = const$	
$\delta G_{p,T,\mathbf{n}} = 0$, $G = \Sigma_j N_j G_{\mathrm{m},j}(p, T, x_j)$	$\delta G_{p,T,\mathbf{n}} \geq 0$, $G = \Sigma_k n^{(k)} G_{\mathrm{m}}^{(k)}\ (p,T,n_i^{(k)})$
Дополнительные условия (*условия материального баланса*)	
$n_i = \Sigma\alpha_{ij}N_j$, $\Sigma x_j = 1$, $N_j > 0$	$n_i = \Sigma n_i^{(k)}$, $n_i^{(k)} \geq 0$
Условие равновесия частное	
$\Sigma_j\mu_j\nu_j = 0$, $\mu_j = \Sigma_i\alpha_{ij}\mu_i$	$\mu_i' \geq \mu_i''$

В таблице приняты следующие обозначения: N_j – количество j-го составляющего, x_j – мольная доля j-го составляющего, $n^{(k)}$ – количество k-ой фазы, n_i – количество i-го компонента, α_{ij} – число молей i-го компонента в j-ом составляющем[2], ν_j – стехиометрический коэффициент перед j-м составляющим в уравнении химической реакции, (′), (″) – индексы равновесно сосуществующих фаз.

---

[1] возможных веществ, т.е. таких веществ, которые в принципе могут образовываться из заданных компонентов при заданных условиях (необязательно при равновесии)

[2] или стехиометрический коэффициент при i-ом компоненте в формуле j-го составляющего вещества $(A_{\alpha_{A_j}} B_{\alpha_{B_j}} \ldots C_{\alpha_{C_j}})$

Условия равновесия можно представлять как в аналитическом, так и в графическом виде. Диаграммы, выражающие зависимость состояния системы от внешних условий, называют *диаграммами состояний*, или *фазовыми диаграммами системы*. Для экспериментального определения диаграмм состояния используют различные аналитические методы – дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрию (ТГ), рентгенофазовый анализ (РФА) и др. Фазовые диаграммы можно также рассчитать, используя общие или частные условия равновесия.

Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентных системах рассмотрим на примере системы, в которой образуются 4 фазы: две кристаллические (s_1 и s_2), жидкость (l) и газ (g). Можно предложить несколько способов решения этой задачи.

I. Расчет фазовых равновесий из общего условия равновесия (min G)

Энергия Гиббса гетерогенной системы, состоящей из внутренне равновесных фаз в силу экстенсивности функции G, может быть записана в виде:

$$G = G^{s1} + G^{s2} + G^{l} + G^{g} = n^{s1}G_m^{\ s1} + n^{s2}G_m^{\ s2} + n^{l}G_m^{\ l} + n^{g}G_m^{\ g}, \qquad (7.3)$$

условие материального баланса: $n = n^{s1} + n^{s2} + n^{l} + n^{g}$. При записи этого выражения используют все фазы, которые могут существовать в системе. Какие из них реально существуют при заданных условиях, а какие – нет, покажет расчет равновесий. Очевидно, что при выполнении правила фаз количества некоторых фаз в (7.3) будут равняться нулю, то есть, по этим переменным функция G будет иметь граничный экстремум. Минимум этой функции можно найти, используя стандартные пакеты программ, предназначенные для решения задач линейного программирования. Графический способ нахождения минимума энергии Гиббса представлен на рис. 7.2[1].

Пусть система находится при давлении p_1 и температуре T_1. Как видно из рис. 7.2.а, минимальному значению энергии Гиббса системы отвечают нулевые количества фаз s_2, l и g, т.е. при этой температуре устойчивой будет единственная фаза s_1, количество которой определяется уравнением материального баланса. При достижении температуры $T^{s1\to s2}$ (давление не изменяется) минимум функции G достигается при ненулевых количествах s_1, s_2 и нулевых – l и g. При этом количества

[1] Обратите внимание, что для газа положение кривой $[G - H_0]_i$ зависит от фиксированного значения p, в то время как для конденсированных фаз при небольших давлениях этой зависимостью можно пренебречь.

фаз s_1, s_2 произвольны при соблюдении условия $n = n^{s1} + n^{s2}$. Таким образом, при температуре $T^{s1\to s2}$ равновесно сосуществуют две твердые фазы s_1 и s_2. Аналогичные рассуждения можно повторить для температуры $T^{s2\to l}$, которая соответствует равновесию твердой s_2 и жидкой фаз при давлении p_1.

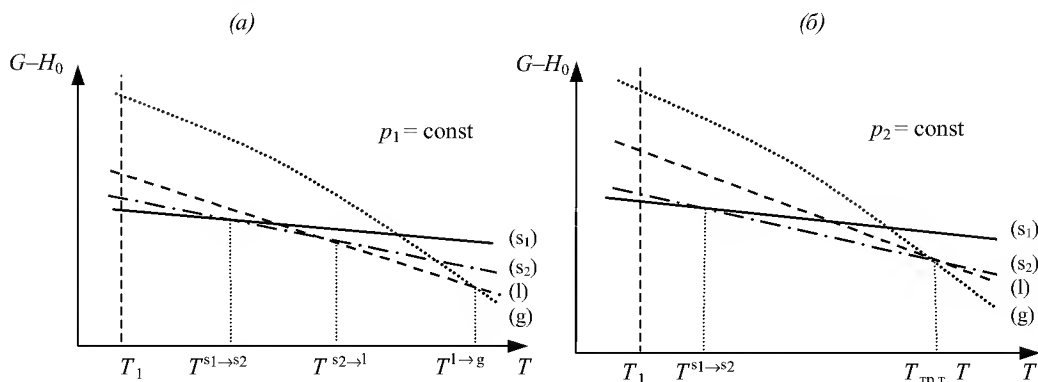


Рис. 7.2 *Температурные зависимости энергий Гиббса различных фаз однокомпонентной системы*

На рис. 7.2.б приведены графики зависимости энергий Гиббса от температуры для всех четырех фаз при другом давлении (p_2). Как видно из рисунка, при изменении давления от p_1 до p_2 изменяется температура, при которой равновесно сосуществуют две твердые фазы. При давлении p_2 и температуре $T_{тр.т.}$ пересекаются линии, описывающие температурные зависимости энергий Гиббса трех фаз; это означает, что одновременно равновесно сосуществуют три фазы s_2, l и g. На фазовой диаграмме это состояние изображается тройной точкой.

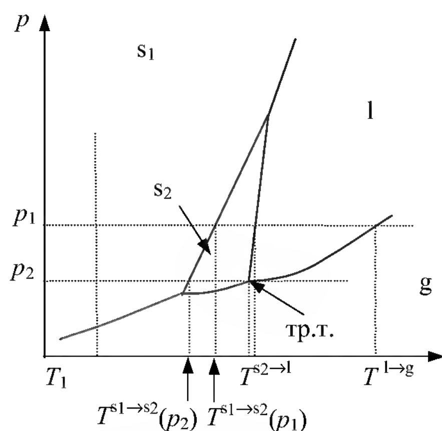


Рис. 7.3 *Фрагмент фазовой диаграммы однокомпонентной системы*

Повторяя аналогичные рассуждения для других давлений и температур, можно построить фазовую диаграмму однокомпонентной системы, фрагмент которой представлен на рис. 7.3. Следует обратить внимание на тот факт, что для расчета фазовых равновесий необходимо знать зависимости энергий Гиббса каждой из фаз во всей области изменения переменных p и T. Границы устойчивости той или иной фазы как раз и определяются в ходе таких расчетов.

Преимуществом представленного способа решения задачи расчета равновесий является одновременное определение и условий равновесия, и условий стабильности фаз.

II. Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия

В силу постоянства состава в однокомпонентной системе химический потенциал компонента совпадает с мольной энергией Гиббса:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_{\text{m}}. \quad \textbf{(7.4)}$$

II-а: Использование условий равновесия в интегральной форме

При расчете фазовой диаграммы можно исходить из равенства мольных энергий Гиббса компонента в сосуществующих фазах ′ и ″:

$$G_{\text{m}}'(p,T) = G_{\text{m}}''(p,T), \quad \textbf{(7.5.а)}$$

$$H'_{\text{m}} - T{\cdot}S'_{\text{m}} = H''_{\text{m}} - T{\cdot}S''_{\text{m}}, \quad \textbf{(7.5.б)}$$

$$T = \frac{H_{\text{m}}^{/} - H_{\text{m}}^{//}}{S_{\text{m}}^{/} - S_{\text{m}}^{//}} = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{//\to/}(p,T)}{\Delta S_{\text{m}}^{//\to/}(p,T)}. \quad \textbf{(7.6)}$$

Так как в рассматриваемой системе могут существовать четыре различные фазы, то для расчета фазовой диаграммы необходимо решить шесть уравнений:

$$G_{\text{m}}^{\text{s}_1}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{s}_2}(p,T), \quad G_{\text{m}}^{\text{s}_2}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{l}}(p,T),$$

$$G_{\text{m}}^{\text{s}_1}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{l}}(p,T), \quad G_{\text{m}}^{\text{s}_2}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{g}}(p,T), \quad \textbf{(7.7)}$$

$$G_{\text{m}}^{\text{s}_1}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{g}}(p,T) \quad G_{\text{m}}^{\text{l}}(p,T) = G_{\text{m}}^{\text{g}}(p,T)$$

Линии, изображающие эти решения, приведены на рис. 7.4.

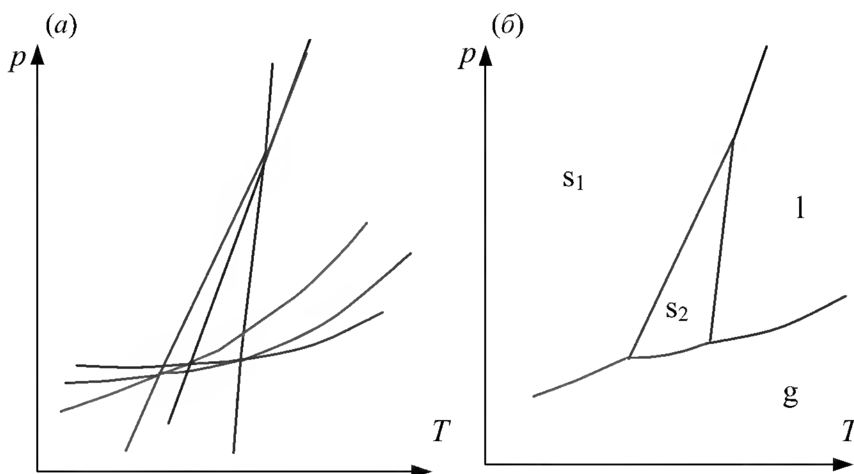


Рис. 7.4 *Фазовая диаграмма однокомпонентной системы:*
(а) – результаты расчета равновесий (7.7), (б) – устойчивые равновесия

Чтобы от набора линий, изображающих равновесие фаз во всей области существования переменных, перейти к равновесной диаграмме состояний, надо отделить стабильные равновесия от метастабильных. Как видно из рисунка, уже в случае четырех фаз это вызывает некоторые затруднения, а при увеличении числа фаз или компонентности системы задача становится практически неразрешимой. В такой ситуации для построения фазовой диаграммы удобнее использовать условие минимума энергии Гиббса системы.

II-б: Использование условий равновесия в дифференциальной форме

В каждой точке кривой фазового равновесия выполняется условие:

(7.8.а)
$$dG_m' = dG_m''$$

или

(7.8.б)
$$-S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp\ .$$

Из последнего равенства получаем *уравнение Клапейрона*

(7.9)
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V_m},$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}} H_m$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавления $\Delta_{\text{пл}} H_m$, испарения $\Delta_{\text{исп}} H_m$, возгонки $\Delta_{\text{субл}} H_m$, перехода между кристаллическими модификациями), $\Delta_{\text{ф.п.}} V_m$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для процессов испарения и возгонки уравнение (7.9) можно преобразовать, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_{\text{конд}}$ можно пренебречь по сравнению с мольным объемом пара $V_{\text{пар}}$, а пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя

$$(V_{\text{пар}} - V_{\text{конд}}) \approx V_{\text{пар}} = RT/p,$$

получаем *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*:

(7.10.а)
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{субл}} H_m}{T V_{\text{пар}}} = \frac{p \Delta_{\text{субл}} H_m}{R T^2}, \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{T V_{\text{пар}}} = \frac{p \Delta_{\text{исп}} H_m}{R T^2}$$

или после разделения переменных:

(7.10.б)
$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{субл}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \qquad d \ln p = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрирование последних уравнений в предположении, что $\Delta_{\text{ф.п.}} H_m$ не зависит от температуры (что справедливо в узком интервале температур), дает:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_{\text{m}}}{RT} + C, \quad \textbf{(7.11.а)}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad \textbf{(7.11.б)}$$

где C – константа интегрирования.

Зависимость $\ln p$ от $1/T$ линейна, а наклон прямой равен $-\Delta_{\text{ф.п}} H_{\text{m}}/R$ (см. рис. 7.5).

По уравнениям (7.11) можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при нескольких (минимум – двух) температурах.

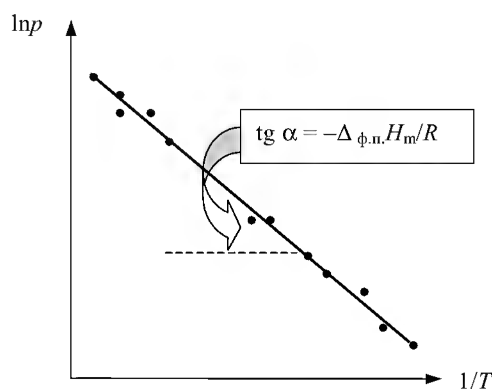


Рис. 7.5 *Определение энтальпии испарения или возгонки (точками обозначены экспериментальные данные)*

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при фиксированной температуре связаны соотношением:

$$\Delta_{\text{субл}} H = \Delta_{\text{пл}} H + \Delta_{\text{исп}} H. \quad \textbf{(7.12)}$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по *правилу Трутона*, согласно которому мольная энтропия испарения в нормальной точке кипения $T_{\text{кип}}$ (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta_{\text{исп}} S = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{кип}}} \approx 88 \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}. \quad \textbf{(7.13)}$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

Зависимость энтальпии фазового перехода от температуры можно рассчитать, интегрируя выражение [1]:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн}} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{фаз.равн.}}. \quad \textbf{(7.14.а)}$$

При равновесии конденсированной фазы с идеальным газом второе слагаемое близко к нулю:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн}} = \Delta C_p. \quad \textbf{(7.14.б)}$$

[1] Вывод этой формулы см. в примере 7-2.

Интегрирование последнего выражения приводит к

(7.15.а)
$$\Delta_{\text{ф.п.}}H(T_2) = \Delta_{\text{ф.п.}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT .$$

Для небольших интервалов температуры можно считать, что $\Delta C_p = \text{const}$. В этом случае из уравнения (7.15.а) получаем:

(7.15.б)
$$\Delta_{\text{ф.п.}}H(T) = \Delta H_0 + T\Delta C_p,$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии, ΔH_0 – константа, определяемая из известных значений $\Delta_{\text{ф.п}}H$ и ΔC_p.

Подставляя уравнение (7.15.б) в уравнение (7.10.б) с последующим интегрированием, приходим к выражению:

(7.16)
$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R}\ln T + C ,$$

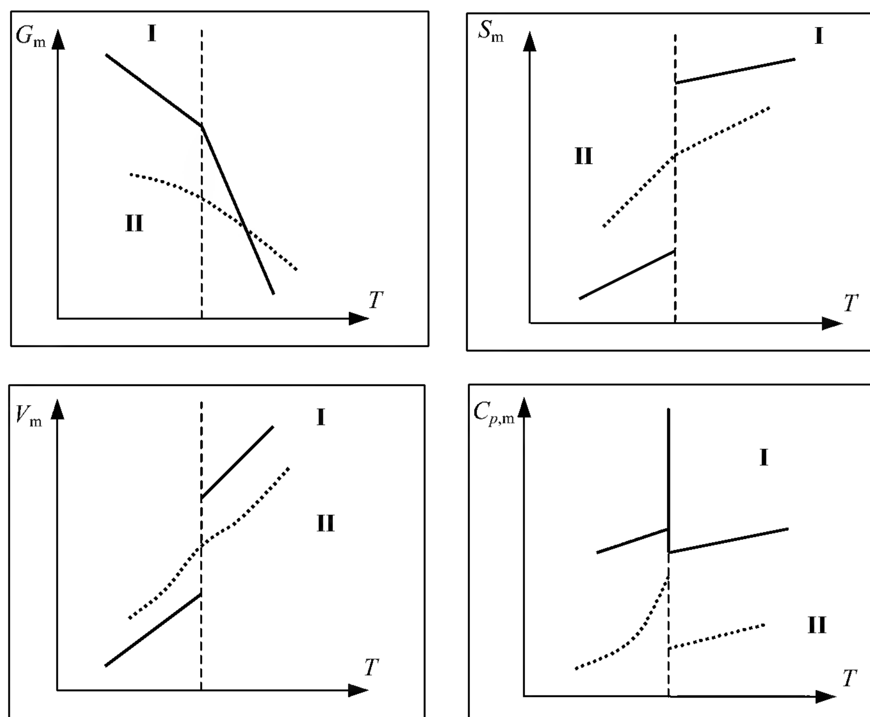
в котором C определяют из известных значений p, ΔH_0 и ΔC_p.

Описанные выше превращения «кристаллическая фаза (s_1) → кристаллическая фаза (s_2)», «кристаллическая фаза → жидкость (l)», «кристаллическая фаза → пар (g)», «жидкость → пар» относятся к *фазовым переходам первого рода*, т.е., к переходам, при которых скачкообразно изменяются первые производные от химического потенциала, S_m и V_m (рис. 7.6). При *фазовых переходах второго рода* первые производные от химического потенциала непрерывны, а претерпевают разрыв вторые производные: теплоемкость, коэффициент объемного расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости β. К фазовым переходам второго рода относятся переходы, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, превращение ферромагнитных веществ в парамагнитное состояние, переход в сверхпроводящее состояние в отсутствие поля[1]. Связь между давлением и температурой для фазовых переходов второго рода дается *уравнениями Эренфеста*:

(7.17.а)
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}C_p}{T_{\text{ф.п.}}\Delta(\alpha V)},$$

(7.17.б)
$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)}.$$

[1] В магнитных полях переход из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее сопровождается скачкообразным изменением энтропии и объема, т.е. по принятой классификации относится к фазовым переходам первого рода.



Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого и второго рода

Рис. 7.6

ПРИМЕРЫ

Пример 7-1. Определите число компонентов и число независимых реакций для системы, состоящей из O_2, H_2, NO, N_2O_4 и $H_2O_{(г)}$.

Решение: число составляющих равно 5. Для определения числа компонентов и независимых реакций составляем формульную матрицу

	O_2	H_2	NO	N_2O_4	H_2O
O	2	0	1	4	1
H	0	2	0	0	2
N	0	0	1	2	0

,

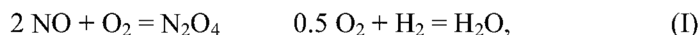
$$[A] = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{vmatrix}$$

и определяем ее ранг[1]. Определитель 3-го порядка

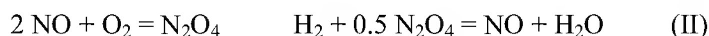
$$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

[1] Напомним, что рангом матрицы называется наивысший порядок отличного от нуля определителя, рассчитанного среди набора всевозможных матриц, включающих исходную матрицу и матрицы, образованные из нее последовательным исключением строк и столбцов.

отличен от нуля, следовательно, ранг матрицы равен 3. Компонентами не может служить набор O_2, NO и N_2O_4, так как исключение из формульной матрицы 1-го и 3-го (1-го и 4-го или 3-го и 4-го столбцов) не изменяет ранга оставшейся матрицы. Поэтому в качестве компонентов можно взять, например, O_2, H_2, NO. Тогда независимыми реакциями будут 2 (2 = 5 – 3) реакции:



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4 \qquad 0.5\,O_2 + H_2 = H_2O, \qquad (I)$$



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4 \qquad H_2 + 0.5\,N_2O_4 = NO + H_2O \qquad (II)$$

или любые линейные комбинации реакций (I), (II).

Ответ. Число компонентов равно 3, число независимых реакций – 2.

Пример 7-2. Покажите, как рассчитать в общем случае температурную зависимость энтальпии фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия (при изменении и p и T).

Решение: в общем случае

$$dH(p,T) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

Ранее было показано, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\,.$$

Для каждой из сосуществующих фаз можно записать:

$$dH'(p,T) = \left(-T\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p + V'\right)dp + C'_p dT$$

$$dH''(p,T) = \left(-T\left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_p + V''\right)dp + C''_p dT$$

Вычитая из второго равенства первое, получаем

$$d\Delta H(p,T) = \left(-T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p + \Delta V\right)dp + \Delta C_p dT\,.$$

Разделив полученное уравнение на dT при условии движения вдоль фазовой кривой, приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial \Delta H(p,T)}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн.}} = \Delta C_p dT + \left(\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн.}}\,.$$

С учетом уравнения Клапейрона это выражение преобразуется

$$\left(\frac{\partial \Delta H(p,T)}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн.}} = \Delta C_p dT + \left(\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right)\cdot\frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Пример 7-3. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1 °С. При 0 °С энтальпия плавления льда равна 333.5 Дж·г$^{-1}$, удельные объемы жидкой воды и льда равны $V_{ж.}$ = 1.0002 см^3·г$^{-1}$ и $V_{тв.}$ = 1.0908 см^3·г$^{-1}$.

Решение. Изменение объема при плавлении льда равно

$$V_{ж.} - V_{тв.} = 1.0002 - 1.0908 = -0.0906 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1} = -9.06\cdot10^{-8} \text{ м}^3\cdot\text{г}^{-1}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{пл}H}{T\Delta V_{пл}} = \frac{333.5}{273.15\cdot(-9.06\cdot10^{-8})} = -1.348\cdot10^7 \text{ (Па·К}^{-1}) = -133 \text{ атм·К}^{-1}.$$

Таким образом, при повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 градус. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

Ответ. Δp = 133 атм.

Пример 7-4. Рассчитайте давление пара жидкого брома при 25 °С, если $\Delta_f G°$ газообразного брома равна 3.110 кДж·моль$^{-1}$.

Решение. $\Delta_{исп}G°$ брома равно

$$\Delta_f G° (Br_{2\,(г)}) = 3110 \text{ Дж·моль}^{-1}.$$

$$\Delta_{исп}G° = -RT \ln\frac{p}{p°},$$

откуда p = 0.2852 атм.

Ответ. p = 0.2852 атм.

Пример 7-5. Рассчитайте давление, при котором графит и алмаз находятся в равновесии при 25 °С. $\Delta_f G°$ алмаза равно 2.900 кДж·моль$^{-1}$. Примите плотности графита и алмаза равными 2.25 и 3.51 г·см$^{-3}$, соответственно, и независящими от давления.

Решение. Изменение объема при переходе от графита к алмазу равно

$$\Delta V = 12\cdot\left(\frac{1}{3.51} - \frac{1}{2.25}\right)\cdot10^{-6} = -1.91\cdot10^{-6} \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}.$$

При начальном давлении p_1 разность мольных энергий Гиббса ΔG_1 = 2900 Дж·моль$^{-1}$, а при конечном давлении p_2 разность ΔG_2 = 0.

Поскольку

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \text{, то } \int_1^2 d\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dp = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(p_2 - p_1).$$

Отсюда

$$p_2 = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + p_1 = \frac{0-2900}{-1.91\cdot 10^{-6}} + 101325 = 1.52\cdot 10^9 \text{ Па} = 1.5\cdot 10^4 \text{ атм.}$$

Ответ. $p = 1.5\cdot 10^4$ атм.

Пример 7-6. Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна 80.1 °С. Оцените давление пара бензола при 25 °С.

Решение. Давление пара бензола при T_1 = 353.3 К равно p_1 = 1 атм. По правилу Трутона

$$\Delta_{исп}H = 88\cdot 353.3 = 31.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Подставим эти данные в уравнение (7.11.б). Получим:

$$\ln\frac{p_2}{1} = \frac{31100}{8.314}\left(\frac{1}{353.3} - \frac{1}{298.2}\right)\text{, откуда } p_2 = 0.141 \text{ атм.}$$

Ответ. $p = 0.141$ атм.

ЗАДАЧИ

7-1. Система содержит химические элементы A, B, C, образующие в газовой фазе молекулы AB, A_2B_2, B_2C и A_3B_2. Укажите компонентный состав системы.

7-2. Определите число компонентов и число независимых реакций в системе, состоящей из:

а) NH_3, HCl, $NH_4Cl_{(г)}$;

б) O_2, H_2, $H_2O_{(г)}$, $H_2O_{2(г)}$;

в) H_2, Cl_2, Br_2, $HCl_{(г)}$, $HBr_{(г)}$.

7-3. Определите число степеней свободы перечисленных систем:

а) CO, CO_2, O_2, H_2, $H_2O_{(г)}$;

б) CO, CO_2, O_2, H_2, $H_2O_{(г)}$, $H_2O_{(ж)}$.

Как изменится вариантность систем (а, б), если:

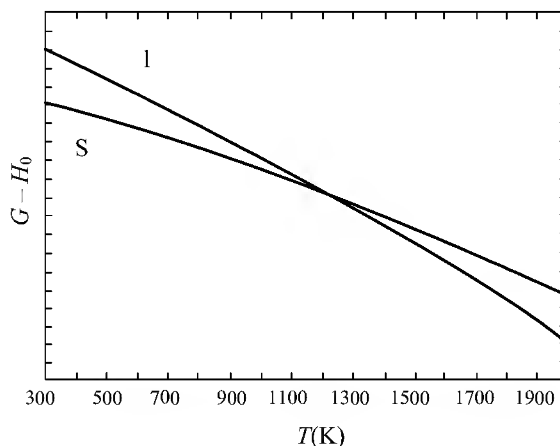
1) системы находятся во внешнем поле;

2) в системе заторможены все химические превращения?

7-4. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса фаз германия. Определите, какая фаза будет термодинамически стабильна при температуре:

а) 700 К,

б) 1500 К?

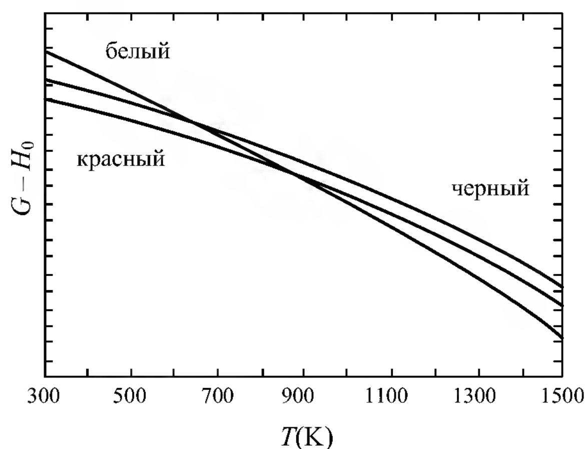


7-5. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса фаз фосфора. Определите, какая фаза будет термодинамически стабильна при температуре:

а) 500 К,

б) 1300 К.

Какая фаза может существовать только как метастабильная?



7-6. Рассчитайте давление, при котором две формы $CaCO_3$ – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при 25 °С. $\Delta_f G°$ кальцита и арагонита при 25 °С равны –1128.79 и –1127.75 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны 2.71 и 2.93 г·см$^{-3}$ соответственно, и не зависят от давления.

7-7. Рассчитайте температуру, при которой две формы $CaCO_3$ – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при давлении 1 атм. При 25 °C $\Delta_f G°$ кальцита и арагонита равны –1128.79 и –1127.75 кДж·моль$^{-1}$ соответственно, а $\Delta_f H°$ равны –1206.92 и –1207.13 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. Считайте, что $\Delta C_p = 0$.

7-8. $\Delta_f G°$ жидкой и газообразной воды при 25 °C равны –237.129 и –228.572 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. Рассчитайте давление пара воды при 25 °C.

7-9. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (231.9 °C) равны 6.980 г·см$^{-3}$ и 7.184 г·см$^{-3}$ соответственно. Энтальпия плавления олова равна 1.690 ккал·моль$^{-1}$. Определите температуру плавления олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна 118.7 г·моль$^{-1}$.

7-10. При замерзании бензола (5.5 °C) его плотность изменяется от 0.879 г·см$^{-3}$ до 0.891 г·см$^{-3}$. Энтальпия плавления равна 10.59 кДж·моль$^{-1}$. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

7-11. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления (–38.87 °C) равны 13.690 и 14.193 г·см$^{-3}$ соответственно. Энтальпия плавления ртути равна 2.33 кал·г$^{-1}$. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

7-12. Температура кипения жидкого метанола равна 34.7 °C при давлении 200 Торр и 49.9 °C при давлении 400 Торр. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении.

7-13. Давление пара диэтилового эфира при 10 °C равно 286.8 Торр, а при 20 °C – 432.8 Торр. Определите мольную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения эфира.

7-14. Давление пара дихлорметана при 24.1 °C равно 400 Торр, а его энтальпия испарения равна 28.7 кДж·моль$^{-1}$. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 Торр.

7-15. Давление пара твердого CO_2 равно 133 Па при –134.3 °C и 2660 Па при –114.4 °C. Рассчитайте энтальпию возгонки.

7-16. Давление пара (Торр) жидкости в интервале температур 200 – 260 K описывается уравнением:

$$\ln p = 16.255 - 2501.8 / T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости.

7-17. Давление пара (Торр) жидкого бензола C_6H_6 между 10 °C и 80 °C описывается уравнением:

$$\lg p = 7.960 - 1780 / T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола.

7-18. Давление пара жидкого нафталина $C_{10}H_8$ равно 10 Торр при 85.8 °C и 40 Торр при 119.3 °C. Определите энтальпию испарения, нормальную точку кипения и энтропию испарения в нормальной точке кипения.

7-19. Нормальная точка кипения гексана равна 69.0 °C. Оцените:

а) мольную энтальпию испарения;

б) давление пара гексана при 25 °C и 60 °C.

7-20. При 0 °C энтальпии испарения и плавления воды равны 595 и 79.7 кал·г$^{-1}$ соответственно. Давление пара воды при 0 °C равно 4.58 Торр. Рассчитайте давление пара льда при –15 °C, считая, что изменение энтальпии не зависит от температуры.

7-21. Рассчитайте температуру кипения воды на вершине Эвереста (высота 8850 м). Энтальпию испарения воды примите равной 40.67 кДж·моль$^{-1}$. Для расчета атмосферного давления на вершине воспользуйтесь барометрической формулой.

7-22. Уксусная кислота имеет следующие давления насыщенного пара:

T, K	363	383	403
p, Торр	293	583	1040

По этим данным рассчитайте энтальпию испарения уксусной кислоты. Объясните отличие от табличного значения 24.35 кДж·моль$^{-1}$.

7-23. Давление пара (в Торр) твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями:

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10.5916 - 1871.2/T,$$

$$\lg p_{(\text{ж})} = 8.3186 - 1425.7/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{\text{пл}}H(SO_2)$ в тройной точке.

7-24. Давление пара (в Торр) над твердым и жидким UF_6 выражается уравнениями

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10.648 - 2559.5/T,$$

$$\lg p_{(\text{ж})} = 7.540 - 1511.3/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{\text{пл}}H(UF_6)$ в тройной точке.

7-25. Давление пара над твердым Cl_2 равно 352 Па при –112 °С и 35 Па при –126.5 °С, а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при –100 °С и 7830 Па при –80 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta_{пл}H(Cl_2)$.

7-26. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при –30 °С и 3270 Па при 0 °С, а давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при 10 °С и 15800 Па при 30 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta_{пл}H(C_6H_6)$.

7-27. Давление пара над твердым $SnBr_4$ равно 0.116 Торр при 9.8 °С и 0.321 Торр при 21.0 °С, а давление пара над жидким $SnBr_4$ равно 0.764 Торр при 30.7 °С и 1.493 Торр при 41.4 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta_{пл}H$ ($SnBr_4$).

7-28. Давление пара 2,2-диметилбутанола-1 (Торр) выражается уравнением:

$$\lg p = -4849.3/T - 14.701 \lg T + 53.1187.$$

Рассчитайте:

а) нормальную точку кипения;

б) энтальпию испарения в нормальной точке кипения;

в) энтальпию испарения при 25 °С.

7-29. Зависимость давления пара ртути (Торр) от температуры выражается уравнением:

$$\lg p = -3308/T - 0.8 \lg T + 10.373.$$

Рассчитайте:

а) нормальную точку кипения ртути;

б) энтальпию испарения ртути в нормальной точке кипения.

7-30. Рассчитайте давление пара воды при 200 °С, принимая, что:

а) $\Delta_{исп}H = 40.67$ кДж·моль$^{-1}$ и не зависит от температуры;

б) $\Delta C_p = -42$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

7-31. Определите температуру перегонки гликоля при давлении в вакуумной системе 20 Торр, если нормальная температура кипения составляет 470 К, а энтальпия испарения равна 49.63 кДж·моль$^{-1}$.

7-32. Какая часть энтальпии испарения воды тратится на расширение водяного пара?

7-33. Жидкость находится в равновесии со своим паром в сосуде объемом V. Количество жидкости равно $n_ж$, пара – $n_п$. Найдите теплоемкость этой системы. Примите, что объемом жидкости по сравнению с объемом сосуда можно пренебречь.

7-34. Известно, что теплоемкость насыщенного пара может быть и положительной и отрицательной величиной. Предложите физическую интерпретацию такого факта.

7-35. Покажите, как изменяется с температурой объем пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Укажите принятые допущения.

7-36. Покажите, как зависит от температуры энтальпия фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия:

а) при равновесии конденсированной фазы с паром (идеальным газом);

б) при равновесии двух конденсированных фаз ($\Delta V = \text{const}$).

7-37. Покажите, что в тройной точке

$$(V_2 - V_3)\frac{\mathrm{d}p_{23}}{\mathrm{d}T} + (V_3 - V_1)\frac{\mathrm{d}p_{13}}{\mathrm{d}T} + (V_1 - V_2)\frac{\mathrm{d}p_{12}}{\mathrm{d}T} = 0\,.$$

7-38. Постройте фазовую диаграмму бензола вблизи тройной точки при 36 Торр и 5.50 °C, используя следующие данные:

$\Delta_{\text{пл}}H_{\text{m}} = 10.6$ кДж·моль$^{-1}$,

$\rho_{\text{тв}} = 0.891$ г·см$^{-3}$,

$\Delta_{\text{исп}}H_{\text{m}} = 30.8$ кДж·моль$^{-1}$,

$\rho_{\text{ж}} = 0.879$ г·см$^{-3}$.

§ 8. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

Общие и частные условия равновесия, сформулированные в предыдущей главе, справедливы для систем любой компонентности. Поэтому те подходы, которые были использованы при расчетах фазовых равновесий в однокомпонентных системах, справедливы и для многокомпонентных систем.

I. Расчет фазовых равновесий в бинарных системах, исходя из общего условия равновесия (min G)

Поиск минимума энергии Гиббса системы положен в основу алгоритма расчета фазовых равновесий во всех современных электронных базах термодинамических данных. Изложение математического аппарата таких расчетов выходит за рамки настоящего издания. Но сам алгоритм расчета можно наглядно представить с помощью *диаграмм Гиббса–Розебома* (рис. 8.1).

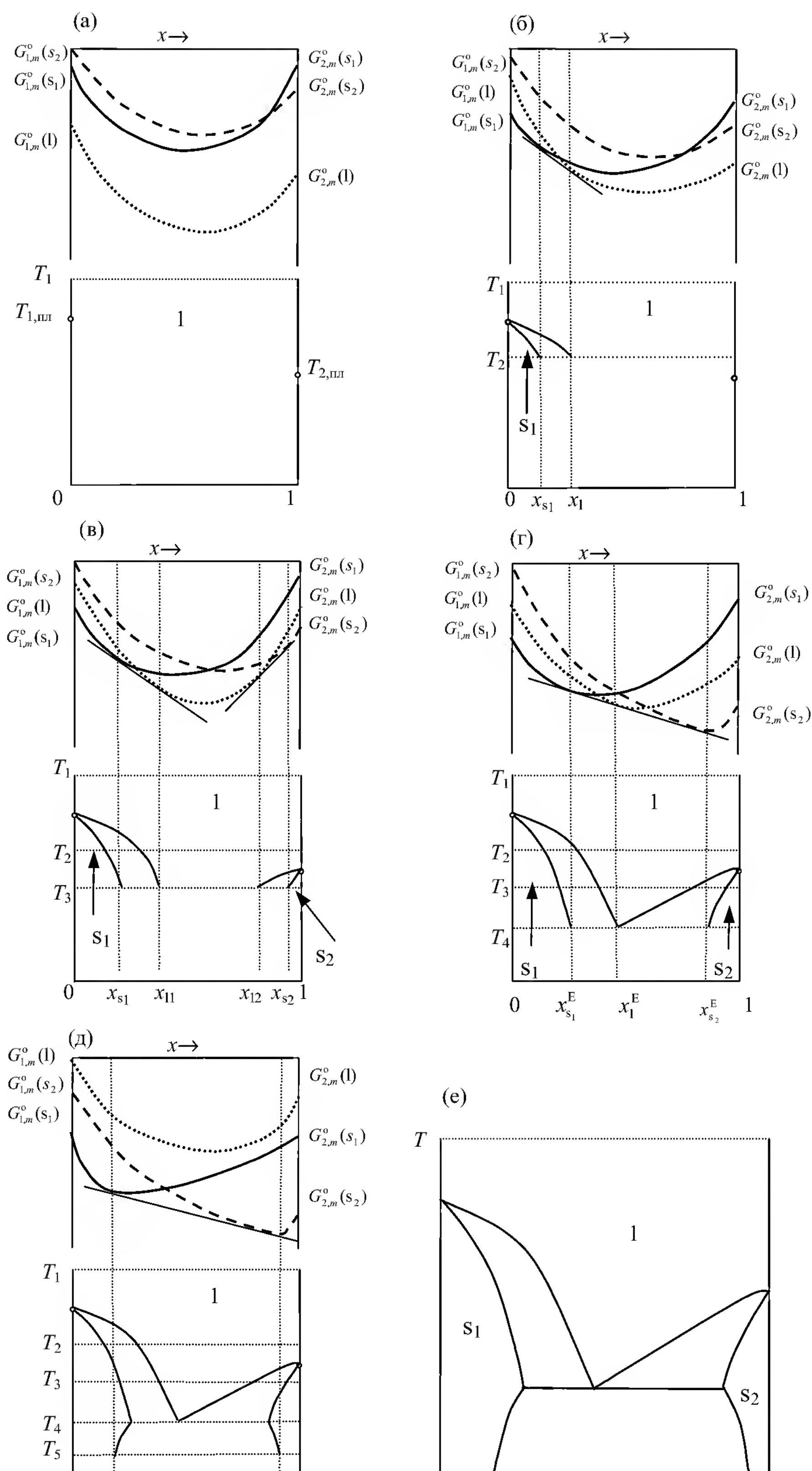


Рис. 8.1 *Диаграммы Гиббса-Розебома*

Рассмотрим бинарную систему, компоненты которой ограниченно растворимы в твердом состоянии и не образуют соединений. Пусть для первого компонента более устойчивой является структура s_1, а для второго – s_2. Обозначим образуемые ими твердые растворы как s_1 и s_2 соответственно, жидкость – l, а количества фаз как n^{s_1}, n^{s_2}, n^{l}. В предыдущем параграфе отмечалось, что для расчета равновесий необходимо знать свойства каждой фазы во всей области изменения переменных, поэтому на рис. 8.1. схематично изображены концентрационные зависимости энергий Гиббса всех трех фаз рассматриваемой системы при различных температурах. По оси ординат отложены абсолютные значения мольных функций G в зависимости от состава[1]. Давление в системе постоянно.

Предположим, что при температуре T_1 (рис. 8.1.а) кривая энергии Гиббса жидкой фазы расположена ниже остальных кривых. Это значит, что при любом составе (x) минимальное значение общей энергии Гиббса системы

$$G(x) = n^{s1}G_m^{\ s1} + n^{s2}G_m^{\ s2} + n_l G_m^{\ l} \tag{8.1}$$

достигается при нулевых количествах твердых растворов s_1 и s_2, т.е. при температуре T_1 во всей области составов устойчива жидкая фаза.

При понижении температуры точки $G^{o}_{i,m}(T)$, соответствующие мольным свойствам чистых компонентов, перемещаются вверх (энергия Гиббса становится более положительной при уменьшении температуры, см. рис. 5.2). Скорость движения i-ой фигуративной точки равна:

$$\left(\frac{\partial G^{o}_{i,m}}{\partial T}\right)_p = -S^{o}_{i,m}\,. \tag{8.2}$$

Так как энтропии чистых компонентов с разной структурой различны, будут отличаться и скорости движения точек по оси ординат. При температурах плавления $T_{пл,1}$ и $T_{пл,2}$ мольные энергии Гиббса твердых и жидких компонентов станут одинаковыми, точки совместятся.

На рис. 8.1.б представлены концентрационные зависимости $G_i(x)$ при T_2, где $T_{пл,2} < T < T_{пл,1}$. Как видно из рисунка, при составах $0 < x < x^{s1}$ минимуму энергии Гиббса соответствуют нулевые количества твердого раствора s_2 и l, а при составах $x^{l} < x < 1$ – отсутствие в равновесной смеси твердых растворов. В интервале составов $x^{s1} < x < x^{l}$ возможно присутствие жидкости и раствора s_1, причем составы этих растворов определяются общей касательной к кривым $G^{s1}(x)$ и $G^{l}(x)$, а количества их в равновесной смеси – *правилом рычага* (рис. 8.2):

[1] Так как свойства раствора отсчитывают относительно единого уровня для всех компонентов, переход от абсолютных значений энергии Гиббса к функциям смешения не отразится на положении минимума G относительно оси абсцисс.

□ ***Количества сосуществующих фаз ′ и ″ в гетерогенной смеси обратно пропорциональны длинам отрезков aa′ и aa″.***

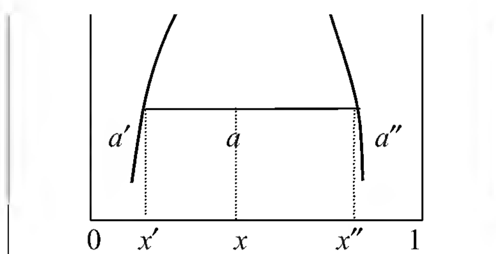


Рис. 8.2 *Иллюстрация правила рычага*

Это правило является прямым следствием уравнения материального баланса в бинарной системе:

(8.3.а) $$n_1 = n^{s_1}{\cdot}x_1^{s1} + n^{s_2}{\cdot}x_1^{s2} + n^{l}{\cdot}x_1^{l},$$

(8.3.б) $$n_2 = n^{s_1}{\cdot}x_2^{s1} + n^{s_2}{\cdot}x_2^{s2} + n^{l}{\cdot}x_2^{l},$$

где n_i – количество i-го компонента, x_i^{j} – мольная доля i-го компонента в j-ом (твердом или жидком) растворе.

При температуре T_3, меньшей $T_{пл,2}$ и $T_{пл,1}$ (рис. 8.1.в), пересекаются линии $G^{s1}(x)$, $G^{l}(x)$ и $G^{s2}(x)$, $G^{l}(x)$. Построив общие касательные к этим кривым, можно определить составы равновесно сосуществующих фаз s_1/l и s_2/l. Твердые растворы s_1 и s_2 будут устойчивы в областях 0÷s_1, s_2÷1, соответственно, а жидкость – при составах x^{l1}÷x^{l2}. Дальнейшее понижение температуры до T_4 может привести к ситуации, изображенной на рис. 8.1.г. При этой температуре все три кривые имеют общую касательную, минимум энергии Гиббса наблюдается при наличии всех трех фаз состава $x_{s_1}^{E}$, $x_{s_2}^{E}$, x_{l}^{E}, т.е. реализуется эвтектическая точка (число степеней свободы системы равно 0). При температуре T_5 (рис. 8.1.д) жидкость становится неустойчивой относительно твердых растворов во всей области составов, а границы гетерогенной области (s_1+s_2) определяются положением общей касательной к кривым $G^{s1}(x)$ и $G^{s2}(x)$. На рис. 8.1.е представлена полученная фазовая диаграмма бинарной системы.

II. Расчет фазовых равновесий из частных условий равновесия

Фазовые равновесия можно также рассчитывать, используя условие равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Для этого необходимо задать температурно-концентрационные зависимости химических потенциалов компонентов каждой фазы (т.е. *термодинамические модели фаз,* см. § 6). Например, для рассмотрен-

ной выше бинарной системы условие равновесия жидкости l с твердым раствором s_1 можно представить в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} \mu_{A,s_1}(x^{s_1},T) = \mu_{A,l}(x^{l},T), \\ \mu_{B,s_1}(x^{s_1},T) = \mu_{B,l}(x^{l},T), \end{cases} \tag{8.4.а}$$

$$\begin{cases} \mu^{o}_{A,s_1} + RT\ln(1-x^{s_1}) + \mu^{ex}_{A,s_1} = \mu^{o}_{A,l} + RT\ln(1-x^{l}) + \mu^{ex}_{A,l}, \\ \mu^{o}_{B,s_1} + RT\ln x^{s_1} + \mu^{ex}_{B,s_1} = \mu^{o}_{B,l} + RT\ln x^{l} + \mu^{ex}_{B,l}. \end{cases} \tag{8.4.б}$$

Аналогичные системы уравнений записывают и для остальных пар фаз. В результате решения получают набор линий фазовых равновесий, после чего отделяют стабильные равновесия от метастабильных. Аналитическое решение задачи возможно только для систем с идеальными растворами ($G^{ex} = 0$) (см. пример 8-1). В остальных случаях приходится решать систему нелинейных уравнений численными методами.

Если воспользоваться условиями равновесия в дифференциальной форме (индексы $'$ и $''$ относятся к сосуществующим фазам)

$$d\mu'_1 = d\mu''_1, \qquad d\mu'_2 = d\mu''_2,$$

то можно получить *обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса*, которое описывает любые фазовые равновесия в бинарных системах:

$$\left(V'' - V' - (x''-x')\left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_{p,T}\right)dp + \left(S'' - S' - (x''-x')\left(\frac{\partial S'}{\partial x'}\right)_{p,T}\right)dT = \\ = (x''-x')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' \tag{8.5.а}$$

или

$$\left(V'' - V' - (x''-x')\left(\frac{\partial V''}{\partial x''}\right)_{p,T}\right)dp + \left(S'' - S' - (x''-x')\left(\frac{\partial S''}{\partial x''}\right)_{p,T}\right)dT = \\ = (x''-x')\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx'' \tag{8.5.б}$$

Для вывода некоторых практически важных соотношений более удобной является следующая форма записи этих уравнений:

$$\left(\overline{V_1'} - \overline{V_1''}\right)dp - \left(\overline{S_1'} - \overline{S_1''}\right)dT = \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x'}\right)_{p,T} dx' = \\ = x'\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' - x''\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx'' \tag{8.6.а}$$

или

(8.6.б)

$$\left(\overline{V_2'}-\overline{V_2''}\right)dp-\left(\overline{S_2'}-\overline{S_2''}\right)dT=$$
$$=\left(\frac{\partial\mu_2''}{\partial x''}\right)_{p,T}dx''-\left(\frac{\partial\mu_2'}{\partial x'}\right)_{p,T}dx'=$$
$$=-(1-x')\left(\frac{\partial^2G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T}dx'+(1-x'')\left(\frac{\partial^2G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T}dx''$$

Чтобы использовать выражения (8.5–8.6) для расчетов равновесий, необходимо конкретизировать вид частных производных химических потенциалов по мольной доле второго компонента. В общем случае

(8.7.а)
$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{p,T}=-x\left(\frac{\partial^2G}{\partial x^2}\right)=-\frac{RT}{1-x}+\left(\frac{\partial\mu_1^{\text{ex}}}{\partial x}\right)_{p,T},$$

(8.7.б)
$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)_{p,T}=(1-x)\left(\frac{\partial^2G}{\partial x^2}\right)=\frac{RT}{x}+\left(\frac{\partial\mu_2^{\text{ex}}}{\partial x}\right)_{p,T}.$$

В случае идеальных растворов:

(8.8.а)
$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{p,T}=-x\left(\frac{\partial^2G}{\partial x^2}\right)=-\frac{RT}{1-x},$$

(8.8.б)
$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)_{p,T}=(1-x)\left(\frac{\partial^2G}{\partial x^2}\right)=\frac{RT}{x}.$$

Далее приведены некоторые полезные соотношения, описывающие фазовые равновесия в бинарных системах. Эти соотношения при определенных допущениях могут быть получены из уравнений Ван-дер-Ваальса либо при рассмотрении частных равновесий[1].

Равновесие жидкость – пар. Законы Д.П. Коновалова

Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из двух летучих жидкостей и их паров. Обозначим жидкость индексом ′, а паровую фазу – индексом ″. Примем, что температура системы постоянна, T = const. В этом случае уравнение (8.5.а) преобразуется к виду:

[1] Традиционно во многих учебных пособиях используют именно частные равновесия. В настоящем издании показано, как те же самые выражения получаются из обобщенного уравнения.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{(x'' - x'')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T}}{V'' - V' - (x'' - x')\left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_{p,T}}, \quad \textbf{(8.9)}$$

где левая часть описывает зависимость общего давления в газовой фазе от состава жидкости. Если учесть, что

- изменение объема жидкости с составом, $(\partial V'/\partial x)_{p,T}$, мало по сравнению с разностью объемов паровой и жидкой фаз,
- вдали от критических условий можно пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с объемом пара $V' << V''$,
- в состоянии устойчивого равновесия энергия Гиббса системы минимальна, т.е. $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0$,

то знак производной $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T$ будет определяться знаком разности $(x'' - x')$. При

$$x'' > x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T > 0, \quad \textbf{(8.10.а)}$$

$$x'' < x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T < 0, \quad \textbf{(8.10.б)}$$

что выражает первый *закон Коновалова* (см. рис. 8.3):

☐ ***Насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.***

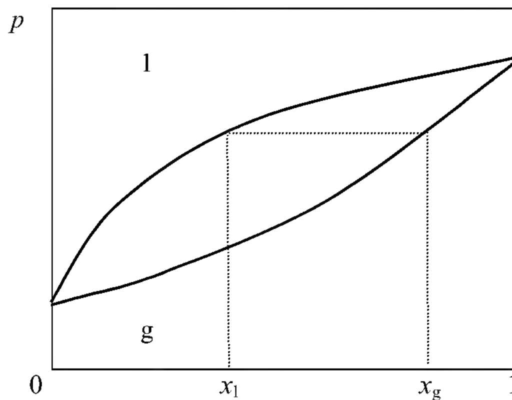


Иллюстрация первого закона Коновалова **Рис. 8.3**

Если $x'' = x'$, то $\left(\dfrac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = 0$, таким образом, приходим к формулировке *второго закона Коновалова:*

- ***Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают раствору, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара.***

Растворы, у которых составы пара и жидкости совпадают, называются *азеотропами* (см. рис. 8.4).

Из обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса следует и *третий закон Коновалова*:

- ***В изотермических (или изобарических) условиях составы раствора и пара изменяются симбатно, т.е.*** $\dfrac{dx'}{dx''} > 0$.

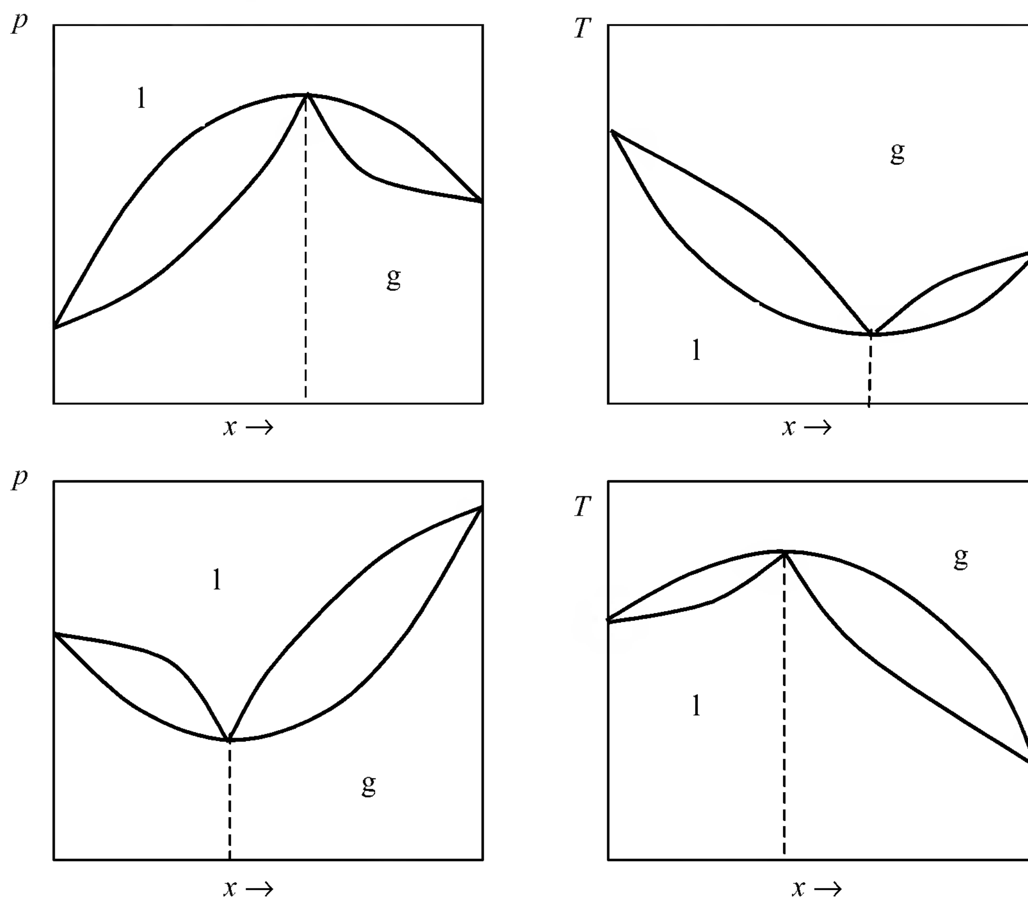


Рис. 8.4 *T-x и p-x диаграммы бинарных систем с верхним и нижним азеотропом, g – паровая фаза, l – жидкость*

Законы Коновалова получены эмпирически, но они также могут быть выведены как следствия обобщенного уравнения фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса.

Равновесие конденсированных фаз. Уравнения Планка – Ван Лаара и Шредера

Предположим, что чистый компонент B (фаза ′) находится в равновесии с насыщенным раствором (″). Рассмотрим случаи постоянства (а) давления, (б) температуры.

а) $p = \text{const}$

В этом случае

- $dp = 0$,
- $x' = 1$, $dx' = 0$, $\overline{S'_\text{B}} = S^\text{o}_{\text{B,тв}}$,
- растворимость компонента B равна мольной доле B в растворе (x''),
- в идеальном растворе $\overline{H''_\text{B}} \to H^\text{o}_{\text{B,ж}}$ при $x \to 1$.[1]

С учетом принятых допущений уравнение Ван-дер-Ваальса упрощается

$$0 - \left(\overline{S'_\text{B}} - \overline{S''_\text{B}}\right)dT = \left(\overline{S''_\text{B}} - S^\text{o}_{\text{B,тв}}\right)dT = \left(\frac{\partial \mu''_\text{B}}{\partial x''_\text{B}}\right)_{p,T} dx'' = \frac{RT}{x''}dx'' = RTd\ln x''$$

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_p = \frac{\overline{S''_\text{B}} - S^\text{o}_{\text{B,тв}}}{RT} = \frac{\overline{H''_\text{B}} - H^\text{o}_{\text{B,тв}}}{RT^2} = \frac{\Delta_\text{пл} H_\text{B}}{RT^2},$$

Уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\text{насыщ}} = \frac{\Delta_\text{пл} H_\text{B}}{RT^2} \qquad \textbf{(8.11.а)}$$

получило название *уравнение Шредера*. Оно описывает изменение растворимости твердого вещества с изменением температуры.

Интегрируя уравнение Шредера в предположении независимости энтальпии от температуры, получаем уравнение, описывающее кривую кристаллизации компонента B:

$$\ln x = \frac{\Delta_\text{пл} H_\text{B}(T - T_\text{пл})}{RT_\text{пл}T}. \qquad \textbf{(8.11.б)}$$

[1] $\overline{H''_\text{B}} - H^\text{o}_{\text{B,тв}} = \overline{H''_\text{B}} - H^\text{o}_{\text{B,ж}} + H^\text{o}_{\text{B,ж}} - H^\text{o}_{\text{B,тв}} = \overline{H^\text{ex}_\text{B}} + \Delta_\text{пл} H_\text{B}$, где $\Delta_\text{пл} H_\text{B}$ – теплота плавления переохлажденной жидкости, а $\overline{H^\text{ex}_\text{B}} \to 0$ при $x_\text{B} \to 1$.

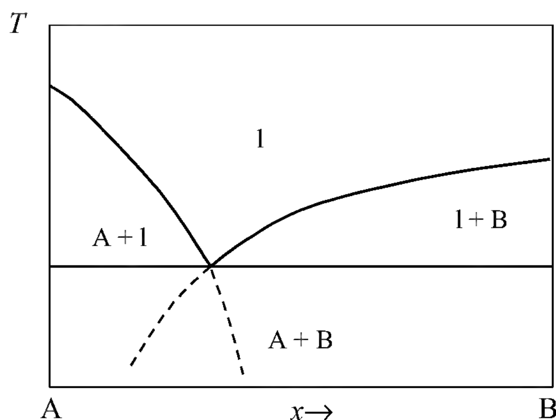


Рис. 8.5 *T–x-диаграмма бинарной системы с простой эвтектикой*

Аналогичное уравнение можно записать и для другого компонента раствора. Две кривые кристаллизации пересекаются в эвтектической точке (см. рис. 8.5)

Выводы из уравнения Шредера:

- так как $\Delta_{пл}H > 0$, то растворимость твердых веществ в жидкости увеличивается с ростом температуры,
- вещества с более высокой температурой плавления менее растворимы,
- растворимость вещества во всех растворителях, с которыми оно образует идеальный раствор, не зависит от природы растворителя.

б) $T = \text{const}$

Преобразуя обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса с учетом того, что

- $dT = 0$,
- $x' = 1$, $dx' = 0$, $\overline{V'_B} = V^{o}_{B,тв}$,
- x'' – растворимость второго компонента,

получаем уравнение Планка–Ван Лаара

(8.12)
$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T,насыщ} = -\frac{\Delta_{пл}V_B}{RT},$$

где $\Delta_{пл}V_B$ – изменение объема компонента B при неравновесном плавлении (ниже $T_{пл}$).

Уравнение Планка–Ван Лаара описывает влияние давления на растворимость твердого вещества. Согласно уравнению (8.12), с повышением давления должна уменьшаться растворимость веществ, у которых мольный объем жидкости больше мольного объема твердой фазы.

С помощью уравнений (8.5–8.6) можно также получить все выражения, описывающие коллигативные свойства растворов (см.§ 6). Основная проблема, связанная с использованием дифференциальных уравнений фазовых равновесий (в том числе, обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса) – получение их интегральной формы.

ПРИМЕРЫ

Пример 8-1. Получите аналитическое выражение, описывающее кривую ликвидус в бинарной системе с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Растворы можно считать идеальными.

Решение. Условия равновесия жидкой и твердой фаз описываются уравнениями (8.4.а):

$$\begin{cases} \mu^{o}_{A,s} + RT\ln(1-x^{s}) = \mu^{o}_{A,l} + RT\ln(1-x^{l}), \\ \mu^{o}_{B,s} + RT\ln x^{s} = \mu^{o}_{A,l} + RT\ln x^{l}. \end{cases}$$

Учитывая, что разности

$$\mu^{o}_{A,l} - \mu^{o}_{A,s} = \Delta_{пл}G_{A}(T), \qquad \mu^{o}_{B,l} - \mu^{o}_{B,s} = \Delta_{пл}G_{B}(T)$$

представляют собой мольные энергии Гиббса плавления компонентов (параметры стабильности), записанную выше систему уравнений можно переписать в виде

$$\begin{cases} \ln\dfrac{1-x^{l}}{1-x^{s}} = -\Delta_{пл}G_{A}(T)/RT, \\ \ln\dfrac{x^{l}}{x^{s}} = -\Delta_{пл}G_{B}(T)/RT. \end{cases}$$

Выражаем из второго уравнения x^{s} и подставляем в первое. После перегруппировки слагаемых получаем уравнение кривой ликвидус:

$$x^{l} = \frac{1-\exp\left[\dfrac{\Delta_{пл}G_{A}(T)}{RT}\right]}{\exp\left[\dfrac{\Delta_{пл}G_{B}(T)}{RT}\right] - \exp\left[\dfrac{\Delta_{пл}G_{A}(T)}{RT}\right]}.$$

Пример 8-2. Рассчитайте кривую ликвидус соединения AB. Примите, что жидкость можно считать идеальным раствором. Энергия Гиббса образования фазы AB из жидких компонентов описывается уравнением

$$\Delta_{f}G^{o}(T) = \Delta_{f}H^{o} - T\Delta_{f}S^{o}.$$

Решение. Если в системе образуется соединение, не имеющее области гомогенности, то использовать условие равновесия в виде равенства химических потенциалов нельзя, так как для фазы постоянного состава понятие химического потенциала не определено. В этом случае система уравнений (8.4.а) может быть сведена к уравнению

$$\left(1-x^{s}\right)\mu_{A,l} + x^{s}\mu_{B,l} = G^{s},$$

где x^{s} – состав соединения, в рассматриваемом случае $x^{s} = 0.5$.

Подставляя в это уравнение выражения (8.4.б) для химических потенциалов компонентов расплава и учитывая, что избыточные функции равны 0, получаем

$$\left(1-x^{s}\right)\left(\mu^{o}_{A,l} + RT\ln(1-x^{l})\right) + x^{s}\left(\mu^{o}_{B,l} + RT\ln x^{l}\right) = G^{s}.$$

Разность

$$G^{s}-\left(1-x^{s}\right)\mu_{A,l}^{o}-x^{s}\mu_{B,l}^{o}=\Delta_{f}G^{o}$$

представляет собой стандартную энергию Гиббса образования фазы AB из жидких компонентов. С учетом этого последнее равенство можно переписать в виде:

$$\left(1-x^{s}\right)RT\ln(1-x^{l})+x^{s}RT\ln x^{l}=\Delta_{f}G^{o}=\Delta_{f}H^{o}-T\Delta_{f}S^{o}.$$

Выражаем в явном виде температуру:

$$T=\frac{\Delta_{f}H^{o}}{\Delta_{f}S^{o}+R\left[(1-x^{s})\ln(1-x^{l})+x^{s}\ln x^{l}\right]}.$$

Для рассматриваемой системы

$$T=\frac{\Delta_{f}H^{\circ}}{\Delta_{f}S^{\circ}+0.5R\cdot\ln\left(x^{l}\cdot\left(1-x^{l}\right)\right)}.$$

Пример 8-3. Рассчитайте растворимость висмута в кадмии при 150 и 200 °C. Энтальпия плавления висмута при температуре плавления (273 °C) равна 10.5 кДж·моль$^{-1}$. Примите, что образуется идеальный раствор и энтальпия плавления не зависит от температуры.

Решение. Воспользуемся формулой

$$\ln x=\frac{\Delta_{\text{пл}}H}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{пл}}}-\frac{1}{T}\right).$$

При 150 °C

$$\ln x=\frac{10500}{8.314}\left(\frac{1}{546}-\frac{1}{423}\right),$$

откуда $x = 0.510$.

При 200 °C

$$\ln x=\frac{10500}{8.314}\left(\frac{1}{546}-\frac{1}{473}\right),$$

откуда $x = 0.700$.

Растворимость увеличивается с температурой, что характерно для эндотермического процесса.

Ответ. $x = 0.510$ при 150 °C и $x = 0.700$ при 200 °C.

ЗАДАЧИ

8-1. Физические методы глубокой очистки путем многократного повторения процессов плавления-кристаллизации основаны на неравномерном распределении вещества при фазовых переходах. Покажите, что при любой температуре, отличной от $T_{пл,B}$, коэффициент распределения $k = \frac{x_B^l}{x_B^s}$ отличен от 1. Примите, что растворы можно считать идеальными.

8-2. Постройте *T*–*x* диаграмму и определите координаты эвтектической точки в системе бензол–хлорбензол, если в твердом состоянии эти вещества нерастворимы, а в жидком образуют идеальный раствор.

$T_{пл,C_6H_6} = 278.7$ K, $\Delta_{пл}H_{C_6H_6} = 9.83$ кДж·моль$^{-1}$,
$T_{пл,C_6H_5Cl} = 228.2$ K, $\Delta_{пл}H_{C_6H_5Cl} = 9.56$ кДж·моль$^{-1}$.

8-3. Постройте *T*–*x* диаграмму и рассчитайте координаты эвтектической точки в системе *пара*-нитробензол – *пара*-нитроанилин, если в твердом состоянии эти вещества взаимно нерастворимы, а в жидком образуют идеальный раствор. Температуры плавления *пара*-нитробензола и *пара*-нитроанилина равны 446.0 и 420.7 К соответственно. Энтальпии плавления 26.2 и 21.5 кДж·моль$^{-1}$.

8-4. Определите координаты эвтектической точки в системе Al–Si, если известно, что компоненты взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют идеальный расплав.

$T_{пл,Al} = 660$ °C, $\Delta_{пл}H_{Al} = 6.4$ кДж·моль$^{-1}$,
$T_{пл,Si} = 1420$ °C, $\Delta_{пл}H_{Si} = 31.2$ кДж·моль$^{-1}$.

8-5. Рассчитайте *T*–*x* диаграмму системы K–Rb, компоненты которой неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии.

$T_{пл,K} = 336$ K, $\Delta_{пл}H_K = 558$ кал·моль$^{-1}$,
$T_{пл,Rb} = 312$ K, $\Delta_{пл}H_{Rb} = 524$ кал·моль$^{-1}$.

8-6. Рассчитайте *T*–*x* диаграмму системы Na_2SO_4–Ag_2SO_4, если известно, что компоненты неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии.

$T_{пл,Na_2SO_4} = 924$ K, $\Delta_{пл}H_{Na_2SO_4} = 56.5$ кДж·моль$^{-1}$,
$T_{пл,Ag_2SO_4} = 1157$ K, $\Delta_{пл}H_{Ag_2SO_4} = 49.6$ кДж·моль$^{-1}$.

8-7. Рассчитайте и сравните с литературными данными *T*–*x* диаграмму системы Se–Te, компоненты которой неограниченно растворимы в твердом и жидком состояниях.

$T_{пл,Se} = 494$ K, $\Delta_{пл}H_{Se} = 1600$ кал·моль$^{-1}$,
$T_{пл,Te} = 722$ K, $\Delta_{пл}H_{Te} = 4180$ кал·моль$^{-1}$.

8-8. Рассчитайте идеальную растворимость антрацена в бензоле при 25 °С в единицах моляльности. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217 °С) равна 28.8 кДж·моль$^{-1}$.

8-9. Рассчитайте растворимость *п*-дибромбензола в бензоле при 20 и 40 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления *п*-дибромбензола при температуре его плавления (86.9 °С) равна 13.22 кДж·моль$^{-1}$.

8-10. Рассчитайте растворимость нафталина в бензоле при 25 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80.0 °С) равна 19.29 кДж·моль$^{-1}$.

8-11. Рассчитайте растворимость антрацена в толуоле при 25 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217 °С) равна 28.8 кДж·моль$^{-1}$.

8-12. Рассчитайте температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Cd – Bi, мольная доля Cd в котором равна 0.846. Энтальпия плавления кадмия при температуре плавления (321.1 °С) равна 6.23 кДж·моль$^{-1}$.

8-13. Оцените растворимость серы в бензоле при 50 °С, если известно, что:

$\Delta_{пл}H_{мон}$ = 1.26 кДж·моль$^{-1}$ при 119 °С,

$\Delta H_{ромб \to мон}$ = 0.36 кДж·моль$^{-1}$ при 95.5 °С;

разность мольных теплоемкостей:

$\Delta C_{p,мон/ромб} = -0.98 + 3.01 \cdot 10^{-3} T$,

$\Delta C_{p,жидк/мон} = -0.67 - 6.11 \cdot 10^{-3} T$.

В растворе сера находится в виде S_8.

8-14. Покажите, что в бинарной системе, компоненты которой образуют идеальный жидкий раствор, невозможно существование азеотропа.

8-15. Покажите, при каких отклонениях от идеальности (положительных или отрицательных) возможно расслаивание регулярного раствора. Объясните, почему купол расслаивания (кривая взаимной растворимости) в этом случае симметричен относительно $x = 0.5$.

8-16. Рассчитайте, при каком значении энтальпии смешения регулярного раствора критическая температура расслаивания равна:

а) 300 К;

б) 400 К.

8-17. Определите состав и температуру кипения азеотропа, если компоненты A и B образуют регулярный раствор, параметр взаимодействия равен g_0. Давления паров чистых компонентов в интервале температур $T_1 \div T_2$ описываются уравнениями:

$$\ln p_A = a_A - b_A/T, \qquad \ln p_B = a_B - b_B/T.$$

8-18. Бензол и циклогексан образуют регулярный раствор с параметром взаимодействия 2000 Дж·моль$^{-1}$. Определите состав и температуру кипения образующегося азеотропа, если давления паров бензола и циклогексана описываются уравнениями Антуана:

$$\ln p_{C_6H_6}(\text{Торр}) = 15.90 - 2789/(T - 52.4),$$

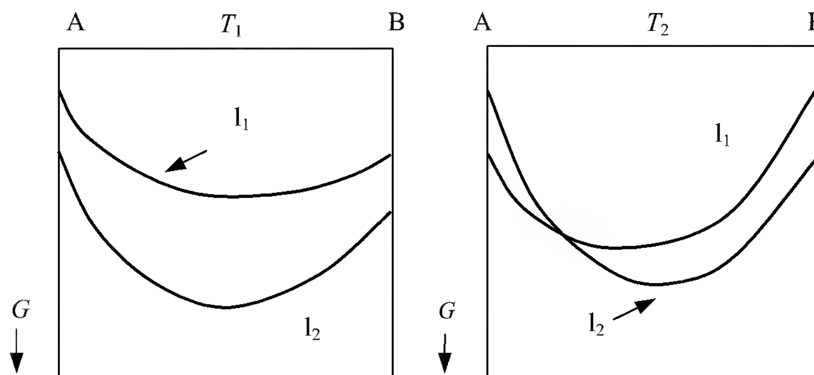
$$\ln p_{C_6H_{12}}(\text{Торр}) = 15.75 - 2766/(T - 50.5).$$

8-19. Рассчитайте состав азеотропа, образующегося в системе A–B, если параметр взаимодействия регулярного раствора равен 3600 Дж·моль$^{-1}$, а давления насыщенных паров компонентов

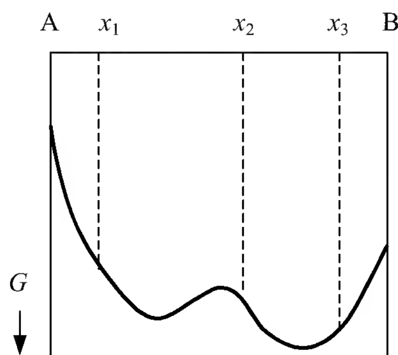
$$\ln p_A(\text{Торр}) = 21.64 - 5232/T,$$

$$\ln p_B(\text{Торр}) = 17.12 - 3705/T.$$

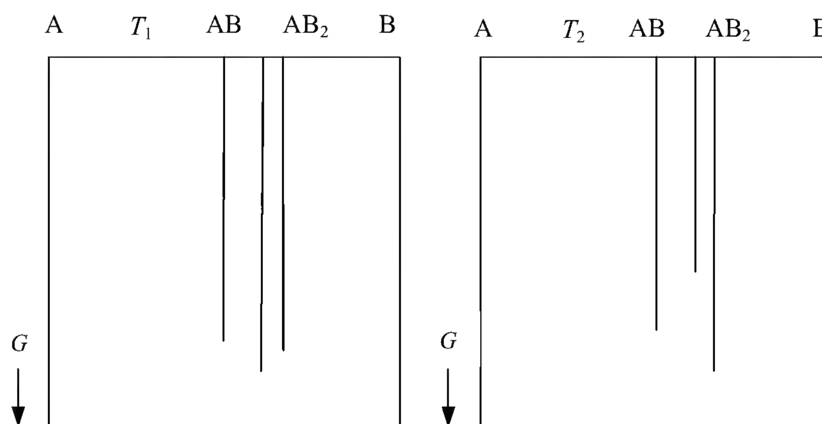
8-20. На рисунке изображены концентрационные зависимости энергий Гиббса двух растворов при различных температурах. Что можно сказать об устойчивости этих растворов в указанном интервале температур?



8-21. На рисунке изображена концентрационная зависимость энергии Гиббса некоторого раствора при температуре T. Охарактеризуйте фазовое состояние системы при составах x_1, x_2, x_3.



8-22. На рисунке представлены энергии Гиббса трех соединений AB, A_2B_3, AB_2 при двух температурах T_1 и T_2. Определите, при какой температуре фаза A_2B_3 будет неустойчива по отношению к соседним фазам. Обоснуйте ваш выбор.



8-23. Концентрационная зависимость $\Delta_f G°(x,\ T = \text{const})$, $x = 0 \div 1$, некоторой фазы описывается полиномом

$$\Delta_f G° = a + b\ln x + cx^2,\ a, b > 0.$$

Какие ограничения накладываются на величину c, если данная фаза устойчива во всей области составов?

8-24. Концентрационная зависимость $\Delta_f G°(x,\ T = \text{const})$, $x = 0.2 \div 0.7$, некоторой фазы описывается полиномом

$$\Delta_f G°\ (\text{кДж·моль}^{-1}) = -10.0 + 8.2x^2 + 7.2x^3.$$

Будет ли данная фаза устойчива в указанной области составов?

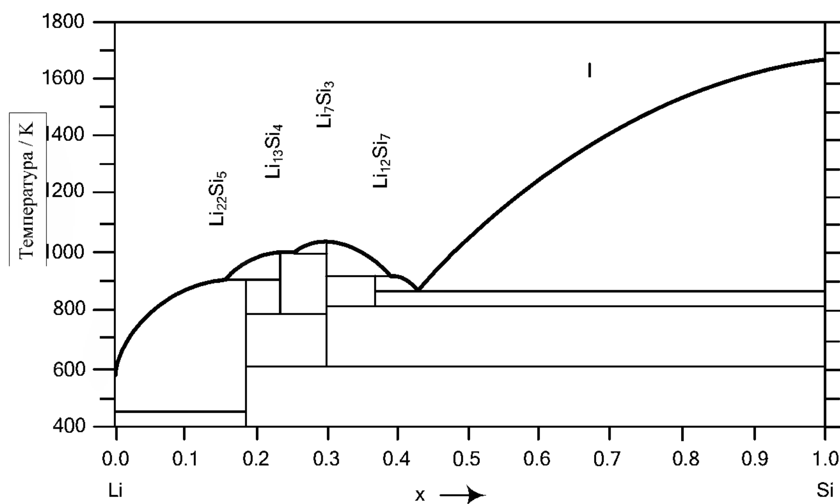
8-25. Иногда при оценках термодинамических свойств соединений их стандартные энтальпии и энтропии образования рассчитывают как средние значения между соответствующими свойствами двух соседних соединений. Покажите, что при таком способе расчета соединение AB_2 будет находиться в состоянии безразличного равновесия относительно AB и AB_3.

8-26. Может ли фаза вещества существовать за пределами области ее термодинамической устойчивости? Если – «нет», то почему, если «да» – то при каких условиях?

8-27. С помощью приведенной на рисунке фазовой диаграммы системы Li–Si определите, что будет представлять собой сплав 1 г Li и 1.714 г Si:

а) медленно охлажденный от 700 K до комнатной температуры;

б) закаленный от 700 K.

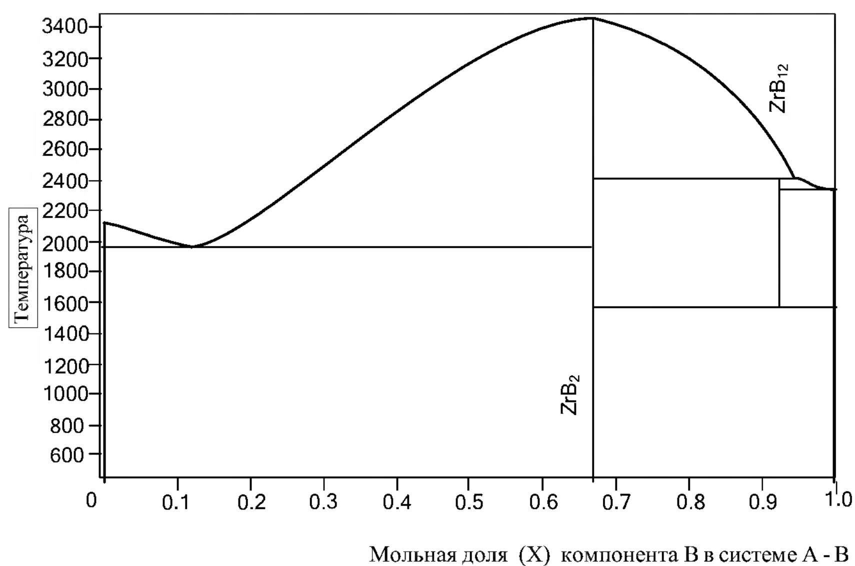


8-28. Для системы Li–Si изобразите схематично температурные зависимости энергий Гиббса твердых фаз в интервале 500÷800 К.

8-29. С помощью приведенной на рисунке фазовой диаграммы системы Zr–B определите, что будет представлять собой сплав с содержанием 8 мол. % Zr:

а) медленно охлажденный от 1800 К до комнатной температуры;

б) закаленный от 1800 К.



8-30. Для системы Zr–B изобразите схематично температурные зависимости энергий Гиббса твердых фаз в интервале 600÷1800 К.

§ 9. Химическое равновесие

Химическое равновесие – такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором ее характеристическая функция минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

Как было показано в § 4, 5, самопроизвольное протекание химической реакции характеризуется положительным значением химического сродства и сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Условие химического равновесия записывается в виде

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = 0 .$$

На рис. 9.1 представлена зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной ξ при p, T = const. *Энергия Гиббса реакции*, $\Delta_r G$, определяется как наклон касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции (т.е. ξ).

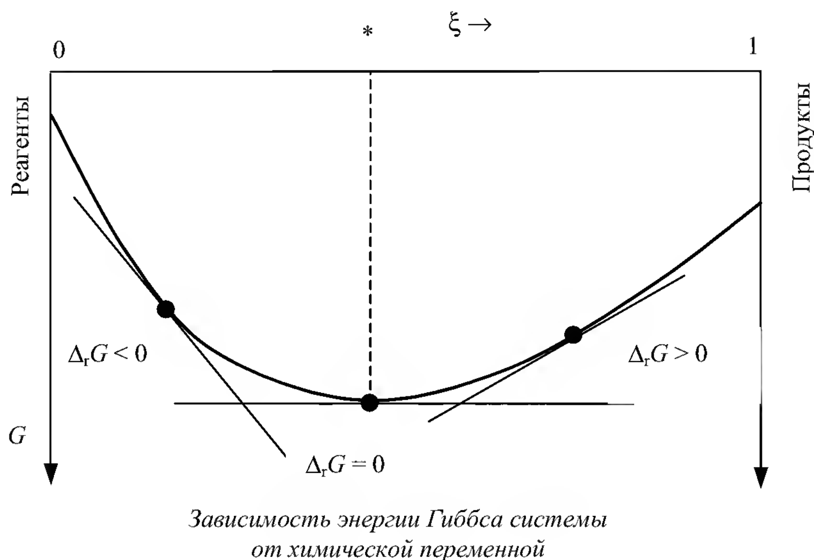


Рис. 9.1 *Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной*

Как видно из рисунка, минимуму энергии Гиббса соответствует состояние, отмеченное звездочкой (*). В этой точке

(9.1)
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0 .$$

Слева от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G < 0\,, \tag{9.2}$$

и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, справа от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G > 0\,, \tag{9.3}$$

и самопроизвольно протекает обратная реакция.

Чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химических потенциалов реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T. Рассмотрим реакцию



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}, \tag{I}$$

протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T. Пусть все вещества представляют собой идеальные газы. Химический потенциал каждого из участников реакции[1] описывается выражением (6.18.а). Энергия Гиббса реакции (I) равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT\ln\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \end{aligned} \tag{9.4}$$

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \tag{9.5}$$

называют уравнением *изотермы химической реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_B^\circ - b\mu_A^\circ) \tag{9.6}$$

есть *стандартная энергия Гиббса реакции*, т.е. энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар. Во втором сла-

---

[1] Напомним, что под знаком логарифма стоят относительные давления, т.е. $\frac{p_i}{p_i^\circ}$, где $p^\circ = 1$ бар.

гаемом под знаком логарифма стоят величины p_i, представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, и

(9.7) $$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}}.$$

В выражении (9.7), в отличие от (9.5), под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции

(9.8) $$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \exp\left(-\frac{(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_B^\circ - b\mu_A^\circ)}{RT} \right).$$

Константа K_p выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учетом константы равновесия уравнения (9.7) и (9.5) можно переписать в виде

(9.9) $$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p,$$

(9.10) $$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

- используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса,
- второе слагаемое в (9.5) представляет собой функцию текущих значений парциальных давлений (активностей, концентраций) участников реакции. С помощью уравнения изотермы химической реакции можно оценить значения активностей составляющих веществ, при которых процесс будет осуществляться в желаемом направлении при $T = \text{const}$.

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления (9.8), в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например, мольную долю, x, или молярность, c. В этом случае для реакции (I)

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн.}}, \qquad \textbf{(9.11.а)}$$

$$K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}\right]_{\text{равн.}}. \qquad \textbf{(9.11.б)}$$

Взаимосвязь между K_p, K_x и K_c устанавливается с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа:

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн.}} p^{c+d-a-b} = K_x p^{c+d-a-b}, \qquad \textbf{(9.12.а)}$$

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}\right]_{\text{равн.}} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}, \qquad \textbf{(9.12.б)}$$

где p – общее давление газа.

Для неидеальных газов константа равновесия записывается аналогично (9.8), но вместо парциальных давлений паров используют летучести:

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}\right]_{\text{равн.}}. \qquad \textbf{(9.13)}$$

Химические потенциалы компонентов конденсированных растворов описываются выражениями (6.18) и (6.27). Если реакция (I) протекает в конденсированной фазе, то в случае идеальных растворов

$$K_x = \exp\left(-\frac{c\mu_C^o(p,T) + d\mu_D^o(p,T) - a\mu_A^o(p,T) - b\mu_B^o(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн.}},$$

$$K_x = K_x(p,T); \qquad \textbf{(9.14.а)}$$

в случае реальных растворов

$$K_a = \exp\left(-\frac{c\mu_C^o(p,T) + d\mu_D^o(p,T) - a\mu_A^o(p,T) - b\mu_B^o(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right]_{\text{равн.}},$$

$$K_a = K_a(p,T). \qquad \textbf{(9.14.б)}$$

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, летучести или активности участников реакции, носят название *закона действующих масс*.[1]

---

[1] В главе 5 будет дана формулировка закона действующих масс для скорости реакции, предложенная Гульдбергом и Вааге.

Все константы равновесия – величины безразмерные. Введение размерности K_c в некоторых учебных пособиях связано с необходимостью указания концентрационной шкалы, выбранной за уровень отсчета свойств раствора (например, моль·л$^{-1}$ или моль·м$^{-3}$).

Выбор стандартного состояния компонентов раствора имеет свою специфику и при расчетах химических равновесий в биохимических системах. В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние с единичной активностью. В биологии выбирают иные, *биохимические стандартные состояния*, которым соответствуют:

- pH = 7 (активность ионов водорода 10^{-7}, нейтральный раствор), активности остальных участников реакции в стандартном состоянии равны 1;
- pH = 7; активности всех участников реакции, кроме H_2O, равны 0.01, у воды

$$a = 1; \qquad a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p^{\circ}} = 0.2, \qquad a_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p^{\circ}} = 0.05.$$

Иногда стандартизуют и активности ионов кальция и магния, но широкого распространения такая система стандартов не получила.

Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от переменных p и T определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов (см.(9.8)).

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения (9.9):

(9.15)
$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T}\right)_p = -R\ln K_p - RT\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T} - RT\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p,$$

откуда получаем

(9.16.а)
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R}\left[\frac{\Delta_r G^{\circ}}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T}\right)_p\right].$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно упростить с учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (см. § 5):

(9.16.б)
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}.$$

Аналогично получается выражение и для зависимости K_c от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}. \qquad \textbf{(9.16.в)}$$

Уравнения (9.16.б) и (9.16.в) называют *уравнениями изобары* и *изохоры* химической реакции, соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^\circ > 0 \text{, то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0 \qquad \textbf{(9.17.а)}$$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^\circ < 0 \text{, то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0, \qquad \textbf{(9.17.б)}$$

то с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье – Брауна*):

- ***Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.***

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

При интегрировании уравнений (9.16) надо знать температурные зависимости $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в небольшом температурном интервале, можно принять, что эти величины постоянны. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B, \qquad \textbf{(9.18.а)}$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad \textbf{(9.18.б)}$$

(9.19.а) $$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1,$$

(9.19.б) $$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где A_i, B_i – некоторые параметры, определяемые при статистической обработке экспериментальных данных.

Из полученных уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f(\frac{1}{T})$ представляет собой прямую линию (рис. 9.2), тангенс угла наклона которой равен A (или A_1), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $-B$ (или $-B_1$). Следовательно

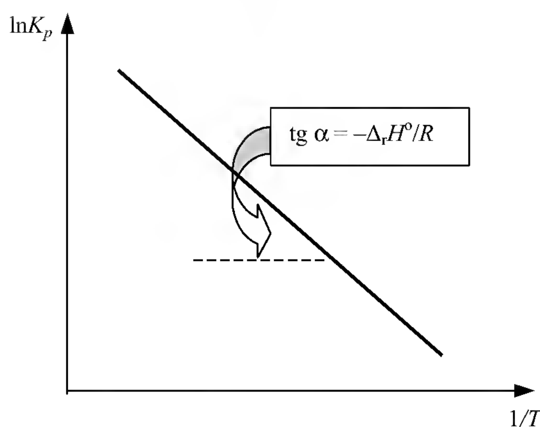


Рис. 9.2 *Зависимость логарифма константы равновесия от температуры*

$$\Delta_r H^\circ(\bar{T}) = -RA,$$
$$\Delta_r U^\circ(\bar{T}) = -RA_1$$

$$\Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB,$$
$$\Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB_1,$$

где $\bar{T}$ – температура, соответствующая середине исследованного температурного интервала.

Этот метод вычисления термодинамических функций называют методом *расчета ΔH и ΔS по второму закону термодинамики*.

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии (или $\Delta_r U^\circ$) реакции от температуры, то для установления вида зависимости $K_p(T)$ можно воспользоваться уравнением Кирхгофа. Так, если аппроксимировать изменение теплоемкости в ходе реакции линейной зависимостью

$$\Delta_r C_p = a + bT,$$

то можно показать, что

(9.20) $$\ln K_p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R}\ln T + CT + \text{const}.$$

В этом случае для нахождения значения константы равновесия при какой-либо температуре T надо знать вид зависимости $\Delta_r C_p(T)$.

Зависимость константы равновесия от давления

Стандартный химический потенциал идеального (и реального) газа является функцией только температуры, он определяется природой данного вещества и не зависит от давления. Поэтому и константа равновесия реакции, в которой участвуют эти газы, от давления не зависит.

Стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x от давления может быть определена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial\left(\Delta_r G^\circ\right)}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V = -RT\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT}. \qquad (9.21)$$

В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной смеси возрастание давления приводит к уменьшению численного значения константы равновесия. Наоборот, уменьшение давления приведет к ее возрастанию. Если учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления:

$$\ln K_x(p) = \ln K_x(p^\circ) - \frac{\Delta_r V}{RT}(p - p^\circ), \qquad (9.22.а)$$

$$\ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^\circ). \qquad (9.22.б)$$

Зависимость константы равновесия от присутствия катализатора и от природы растворителя

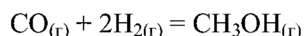
Катализаторы – вещества, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, константа равновесия не зависит от присутствия катализатора.

Для описания химических потенциалов компонентов конденсированной фазы используют симметричную и асимметричную системы

сравнения. Во втором случае за уровень отсчета свойств растворенного вещества выбран гипотетический раствор, обладающий свойствами предельно разбавленного. Очевидно, что стандартный химический потенциал этого компонента зависит от природы растворителя, поэтому константа равновесия одной и той же химической реакции может изменяться при переходе от одного растворителя к другому.

Расчеты равновесного состава

Химические реакции протекают при T = const, поэтому для расчета выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца при V = const) участников реакции при заданной температуре. Если эти величины известны, задача расчета равновесий сводится к решению уравнений или системы уравнений различной сложности. Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса системы при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде, вплоть до того, что необязательно указывать, какие конкретно химические реакции протекают в системе, достаточно указать элементный состав системы и перечислить всевозможные составляющие вещества, образующиеся из этих элементов. Так как такая возможность появилась не очень давно, подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при решении задачи равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных). Одним из таких способов является расчет равновесного состава с помощью константы равновесия (см. Примеры).



ПРИМЕРЫ

Пример 9-1. Рассчитайте константу равновесия для реакции

$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$$

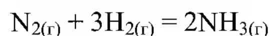
при 500 K. $\Delta_f G°$ для CO(г) и CH_3OH(г) при 500 K равны –155.41 кДж·моль$^{-1}$ и –134.20 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

Решение. $\Delta G°$ реакции:

$$\Delta_r G° = \Delta_f G°(CH_3OH) - \Delta_f G°(CO) = -134.20 - (-155.41) = 1.21 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8.3145 \cdot 500}\right) = 6.09 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 9-2. Константа равновесия реакции



$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

равна $K_p = 1.64 \cdot 10^{-4}$ при 400 °С. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N_2 и H_2, чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3? Газы считать идеальными.

Решение. Пусть прореагировало α моль N_2. Тогда

	$N_{2(г)}$ +	$3H_{2(г)}$	$= 2NH_{3(г)}$
Исходное количество:	1	1	0
Равновесное количество:	$1-\alpha$	$1-3\alpha$	2α (Всего: $2-2\alpha$)
Равновесная мольная доля:	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

Следовательно,

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(1-3\alpha)^3}$$

и

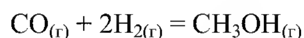
$$K_p = K_x p^{-2} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(1-3\alpha)^3 \, p^2}.$$

Подставляя $\alpha = 0.1$ в последнюю формулу, получаем

$$1.64 \cdot 10^{-4} = \frac{4\cdot(0.1)^2 (1.8)^2}{(0.9)\cdot(0.7)^3 \, p^2},$$

откуда $p = 50.6$ бар.

Пример 9-3. Константа равновесия реакции



$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$$

при 500 К равна $K_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500 К и общего давления 100 бар. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO. Тогда

	$CO_{(г)}$ +	$2H_{2(г)}$	$= CH_3OH_{(г)}$
Исходное количество:	1	2	0
Равновесное количество:	$1-\alpha$	$2-2\alpha$	α
Всего в равновесной смеси:	$3-2\alpha$ моль компонентов + 1 моль N_2 = $= 4-2\alpha$ моль		
Равновесная мольная доля:	$\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{\alpha}{4-2\alpha}$

Следовательно,

$$K_x = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO}\cdot x_{H_2}^2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2},$$

$$K_p = K_x p^{-2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2\cdot p^2}.$$

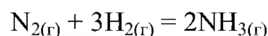
Таким образом,

$$6.09\cdot10^{-3} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2\cdot(100)^2}.$$

Решая это уравнение, получаем $\alpha = 0.732$. Мольные доли веществ в равновесной смеси равны:

$$x_{CH_3OH} = 0.288,\quad x_{CO} = 0.106,\quad x_{H_2} = 0.212 \text{ и } x_{N_2} = 0.394.$$

Пример 9-4. Для реакции



$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

при 298 К $K_p = 6.0\cdot10^5$, а $\Delta_f H°$ (NH_3) = –46.1 кДж·моль$^{-1}$. Оцените значение константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H° = 2\Delta_f H°(NH_3) = -92.2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению (9.18.б),

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) =$$

$$= \ln(6.0\cdot10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}}{8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{298\text{ К}}-\frac{1}{500\text{ К}}\right) = -1.73,$$

откуда $K_2 = 0.18$.

Отметим, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается с ростом температуры, что согласуется с принципом Ле Шателье.

ЗАДАЧИ

Указание: во всех задачах газы считать идеальными.

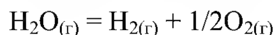
9-1. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси



$$CO_{2(г)} + C_{(тв)} = 2CO_{(г)}$$

содержится 17% (по объему) CO_2. Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2?

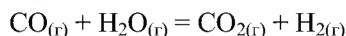
9-2. При 2000 °С и общем давлении 1 атм 2% воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции



$$H_2O_{(г)} = H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)}$$

при этих условиях.

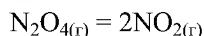
9-3. Константа равновесия реакции



$$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$$

при 500 °С равна K_p = 5.5. Смесь, состоящую из 1 моль СО и 5 моль H_2O, нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

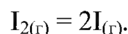
9-4. Константа равновесия реакции



$$N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$$

при 25 °С равна K_p = 0.143. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

9-5. Сосуд объемом 3 л, содержащий $1.79 \cdot 10^{-2}$ моль I_2, нагрели до 973 K. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0.49 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 973 K для реакции



$$I_{2(г)} = 2I_{(г)}.$$

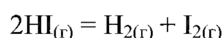
9-6. Для реакции



$$PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$$

при 250 °С $\Delta_r G° = -2508$ Дж·моль$^{-1}$. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при 250 °С составит 30%?

9-7. Для реакции



$$2HI_{(г)} = H_{2(г)} + I_{2(г)}$$

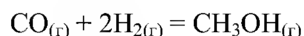
константа равновесия $K_p = 1.83 \cdot 10^{-2}$ при 698.6 K. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0.2 г H_2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2, I_2 и HI?

9-8. Сосуд объемом 1 л, содержащий 0.341 моль PCl_5 и 0.233 моль N_2, нагрели до 250 °С. Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равно 29.33 атм. Считая все газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 250 °С для протекающей в сосуде реакции



$$PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}.$$

9-9. Константа равновесия реакции

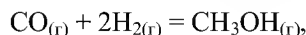


$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$$

при 500 K равна $K_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90% выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1: 2.

9-10. При 25 °C $\Delta_f G°(NH_3) = -16.5$ кДж·моль$^{-1}$. Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции образования NH_3 при парциальных давлениях N_2, H_2 и NH_3, равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет идти самопроизвольно при этих условиях?

9-11. Система, в которой протекает экзотермическая реакция



$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)},$$

находится в равновесии при 500 K и 10 бар. Если газы идеальные, как повлияют на выход метанола следующие факторы:

а) повышение T;
б) повышение p;
в) добавление инертного газа при V = const;
г) добавление инертного газа при p = const;
д) добавление H_2 при p = const?

9-12. Константа равновесия газофазной реакции изомеризации борнеола ($C_{10}H_{17}OH$) в изоборнеол равна 0.106 при 503 K. Смесь 7.5 г борнеола и 14.0 г изоборнеола поместили в сосуд объемом 5 л и выдерживали при 503 K до достижения равновесия. Рассчитайте мольные доли и массы борнеола и изоборнеола в равновесной смеси.

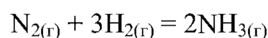
9-13. Равновесие в реакции



$$2NOCl_{(г)} = 2NO_{(г)} + Cl_{2(г)}$$

устанавливается при 227 °C и общем давлении 1.0 бар, когда парциальное давление NOCl равно 0.64 бар (изначально присутствовал только NOCl). Рассчитайте $\Delta_r G°$ этой реакции. При каком общем давлении парциальное давление Cl_2 будет равно 0.10 бар?

9-14. Рассчитайте общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей H_2 и 1 части N_2, чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10% NH_3 по объему при 400 °C. Константа равновесия для реакции



$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

при 400 °C равна $K = 1.60 \cdot 10^{-4}$.

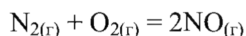
9-15. При 250 °C и общем давлении 1 атм PCl_5 диссоциирован на 80% по реакции



$$PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}.$$

Чему будет равна степень диссоциации PCl_5, если в систему добавить N_2, чтобы парциальное давление азота было равно 0.9 атм? Общее давление поддерживается равным 1 атм.

9-16. При 2000 °С для реакции



$$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}$$

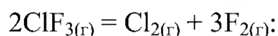
$K_p = 2.5 \cdot 10^{-3}$. В равновесной смеси N_2, O_2, NO и инертного газа при общем давлении 1 бар содержится 80% (по объему) N_2 и 16% O_2. Сколько процентов по объему составляет NO? Чему равно парциальное давление инертного газа?

9-17. При нагревании 1 моль ClF_3 (газ) в объеме 2.00 л до 300 °С разложению на простые вещества подверглось 0.1% препарата. Справочные данные для составляющих веществ приведены в таблице:

	ClF_3	Cl_2	F_2
S°_{298}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	282.0	223.0	202.7
C_p, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	60.1	33.9	31.3

Теплоемкость C_p для всех веществ не зависит от температуры в интервале 298 – 800 К.

Заполните следующую таблицу для реакции



$$2ClF_{3(г)} = Cl_{2(г)} + 3F_{2(г)}:$$

Температура	K_p	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$
25 °С				
300 °С				

Какой объем сосуда надо выбрать, чтобы при температуре 300 °С разложилось 0.5% хлорида фтора?

Какая часть ClF_3 разложится при 500 °С?

9-18. Используя справочные данные, рассчитайте термодинамические свойства (изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) реакции синтеза аммиака при 298.15, 800, 1300 К и стандартном давлении. Определите мольную долю аммиака при температурах 298.15, 800 и 1300 К и давлении 1 бар, 10 бар, если реагенты смешаны в стехиометрических количествах. Охарактеризуйте влияние температуры и давления на выход продукта.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль$^{-1}$	S°, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$N_{2(г)}$	0	191.6
$NH_{3(г)}$	–45.9	192.8
$H_{2(г)}$	0	130.7

Коэффициенты полиномиальных зависимостей $C_p(T) = a + bT + + c\,T^2$, $S\,(T) = d + eT + fT^2$ приведены в таблице

Вещество	a, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	b, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-2}$	c, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-3}$	d, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	e, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-2}$	f, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-3}$
$N_{2(г)}$	27.3	$5.2\cdot10^{-3}$	$-1.7\cdot10^{-9}$	170.5	$8.1\cdot10^{-2}$	$-2.3\cdot10^{-5}$
$NH_{3(г)}$	24.2	$4.0\cdot10^{-2}$	$-8.2\cdot10^{-6}$	163.8	$1.1\cdot10^{-1}$	$-2.4\cdot10^{-5}$
$H_{2(г)}$	28.9	$-5.8\cdot10^{-4}$	$1.9\cdot10^{-6}$	109.8	$8.1\cdot10^{-2}$	$-2.4\cdot10^{-5}$

9-19. При исследовании газофазной реакции 2A + B → 3C + 2D обнаружили, что если смешать 1.00 моль A, 2.00 моль B и 1.00 моль D, то в равновесной смеси при 25 °C и общем давлении 1 бар будет находиться 0.90 моль C. Рассчитайте мольную долю каждого составляющего при равновесии, константу равновесия и $\Delta_rG°$.

9-20. При исследовании газофазной реакции A + B → C + 2D обнаружили, что если смешать 2.00 моль A, 1.00 моль B и 3.00 моль D, то в равновесной смеси при 25 °C и общем давлении 1 бар будет находиться 0.79 моль C. Рассчитайте мольную долю каждого составляющего при равновесии, константу равновесия и $\Delta_rG°$.

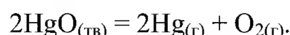
9-21. Получите выражение для стандартной энергии Гиббса реакции при температуре T' через ее значение при другой температуре T и коэффициенты a, b и c полиномиальной зависимости мольной теплоемкости $\Delta_rC_p = a + bT + cT^{-2}$.

9-22. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия:

а) увеличивается в 2 раза;

б) уменьшается в 2 раза при изменении температуры от 298 К до 308 К.

9-23. Оксид ртути диссоциирует по реакции



$$2HgO_{(тв)} = 2Hg_{(г)} + O_{2(г)}.$$

При 420 °C давление газов равно $5.16\cdot10^4$ Па, а при 450 °C $10.8\cdot10^4$ Па. Рассчитайте константы равновесия при этих температурах и энтальпию диссоциации на моль HgO.

9-24. Для реакции



$$Ag_2CO_{3(тв)} = Ag_2O_{(тв)} + CO_{2(г)}$$

получены следующие данные по зависимости константы равновесия от температуры:

T, K	350	400	450	500
K_p	$3.98\cdot10^{-4}$	$1.41\cdot10^{-2}$	$1.86\cdot10^{-1}$	1.48

Определите стандартную энтальпию реакции в этом температурном интервале.

9-25. Зависимость константы равновесия реакции



$$2C_3H_{6(г)} = C_2H_{4(г)} + C_4H_{8(г)}$$

от температуры между 300 К и 600 К описывается уравнением

$$\ln K = -1.04 - 1088/T + 1.51 \cdot 10^5/T^2.$$

Рассчитайте $\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$ и $\Delta_r S°$ при 400 К.

9-26. При диссоциации NH_4Cl при 427 °С давление пара составляет 608 кПа, но при увеличении температуры до 459 °С оно возрастает до 1115 кПа. Рассчитайте:

а) константу равновесия;

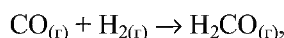
б) стандартную энергию Гиббса реакции;

в) стандартную энтальпию;

г) стандартную энтропию реакции диссоциации (все функции – при 427 °С).

Примите, что пар ведет себя как идеальный газ, а $\Delta_r H°$ и $\Delta_r S°$ не зависят от температуры в указанном интервале.

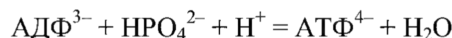
9-27. Рассчитайте константу равновесия реакции



$$CO_{(г)} + H_{2(г)} \rightarrow H_2CO_{(г)},$$

если известно, что при получении жидкого формальдегида $\Delta_r G°$ = = +28.95 кДж·моль$^{-1}$ при 298 К, а давление пара формальдегида при этой температуре равно 1500 Торр.

9-28. Константа равновесия синтеза АТФ по уравнению:



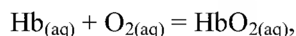
$$АДФ^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ = АТФ^{4-} + H_2O$$

при 25 °С равна 41. Рассчитайте ΔG реакции гидролиза АТФ при стандартных условиях и при концентрациях ионов, близких к нормальным физиологическим значениям: [АДФ$^{3-}$] = [HPO_4^{2-}] = [АТФ$^{4-}$] = = 10^{-4} моль·л$^{-1}$, pH = 7. В нейтральной среде изменение энергии Гиббса при молочнокислом брожении равно –218 кДж·моль$^{-1}$, а при полном окислении глюкозы –2880 кДж·моль$^{-1}$. Сколько молекул АТФ может быть синтезировано за счет энергии, запасенной в одной молекуле глюкозы, в аэробных и анаэробных клетках?

9-29. Используя величины стандартных энергий Гиббса ($\Delta_r G°$) различных метаболических реакций, рассчитайте соответствующие значения $\Delta_r G°'$ и $\Delta_r G°''$ при стандартных состояниях компонентов, принятых в физической химии и биохимии.

№	Реакция	$\Delta_r G°$, ккал·моль$^{-1}$
гликолиз и спиртовое брожение		
1	Гликоген + HPO_4^{2-} → глюкозо–1–$Ф^{2-}$ + H_2O	+ 0.55
2	Глюкоза + $АТФ^{4-}$ → глюкозо–6–$Ф^{2-}$ + $АДФ^{3-}$ + H^+	+ 3.9
3	Гликоген (одна единица глюкозы) + H_2O → 2 $лактат^-$ + 2 H^+	–32.2
4	Ацетальдегид + НАД-Н + H^+ → этанол + $НАД^+$	–14.90
цикл лимонной кислоты		
5	$Оксалоацетат^{2-}$ + ацетил-КоА + H_2O → $цитрат^{3-}$ + КоА + H^+	+1.8
6	$Изоцитрат^{3-}$ + 1/2 O_2 + H^+ → α–$кетоглутарат^{2-}$ + H_2O + CO_2	–3.9
7	$Фумарат^{2-}$ + H_2O → $малат^{2-}$	–0.88
другие реакции		
8	1/2 $Бутират^-$ + 1/2 O_2 + КоА + 1/2 H^+ → ацетил–КоА + H_2O	–42.5
9	$Пируват^-$ + O_2 + H^+ → 3 CO_2 + $2H_2O$	–282.84

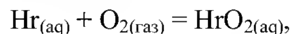
9-30. Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции оксигенирования гемоглобина



$$Hb_{(aq)} + O_{2(aq)} = HbO_{2(aq)},$$

в растворе, насыщенном кислородом. Константа равновесия K_a реакции водного раствора Hb с газообразным кислородом (p_{O_2} = 1 атм) при 19 °C равна 85.5.

9-31. Для реакции оксигенирования



$$Hr_{(aq)} + O_{2(газ)} = HrO_{2(aq)},$$

где Hr – гемеритрин (кислородпереносящий пигмент *Golfingia gouldii*), константы равновесия имеют следующие значения:

t, °C	K_a
0	9120
25	380

Найдите стандартную теплоту оксигенирования $\Delta_r H°$ и изменение энтропии $\Delta_r S°$ для этой реакции при 25 °C.

9-32. Рассчитайте степень насыщения миоглобина кислородом

$$s = \frac{n(MbO_2)}{n(MbO_2) + n(Mb)},$$

при $p(O_2)$ = 30 Торр, если стандартная энергия Гиббса реакции оксигенирования $Mb + O_2 = MbO_2$ при 310 К равна –12.95 кДж·моль$^{-1}$.

9-33. Рассчитайте и сравните результаты определения теплоты реакции изомеризации *D*-глюкозы в *D*-фруктозу при T = 321.15 К, полученные методами хроматографии и микрокалориметрии.

Результаты хроматографических исследований		Результаты микрокалориметрических исследований	
T, К	K_a	T, К	$\Delta_r H°$, кДж·моль$^{-1}$
298.15	0.866	298.15	2.755
306.15	0.892	313.25	4.007
331.85	1.004	331.85	5.213
344.15	1.094	344.15	6.343

9-34. При 50 °С количество нативной формы рибофлавина в 390 раз превышает количество денатурированной, а при 80 °С – в 8 раз. Рассчитайте:

а) энтальпию реакции денатурации рибофлавина;

б) равновесный состав смеси при 70 °С?

9-35. В красных кровяных тельцах концентрации АТФ$^{4-}$, АДФ$^{3-}$ и HPO_4^{2-} равны 2.25 ммоль·л$^{-1}$, 0.25 ммоль·л$^{-1}$ и 1.65 ммоль·л$^{-1}$ соответственно. Рассчитайте значение $\Delta_r G$ реакции



$$\text{АТФ}^{4-} + H_2O = \text{АДФ}^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+,$$

протекающей в красных кровяных тельцах при 25 °С и pH = 7, если $\Delta_r G°' = -30.5$ кДж·моль$^{-1}$.

9-36. Рассчитайте значение константы равновесия реакции



$$\text{глюкоза} + HPO_4^{2-} = \text{глюкозо-6-фосфат}^{2-} + H_2O,$$

если $\Delta_r G°' = +13.8$ кДж·моль$^{-1}$. Используя данные предыдущей задачи, оцените, чему равно отношение концентраций глюкозо-6-фосфата и глюкозы в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25 °С и pH = 7.

9-37. В клетке при 25 °С и pH = 7 протекает реакция



$$\text{пируват} + NADH + H^+ = \text{лактат} + NAD^+$$

Рассчитайте значение $\Delta_r G$ для приведенной выше реакции, если концентрации веществ в живой клетке равны:

пируват – 380 мкмоль·л$^{-1}$, NADH – 50 мкмоль·л$^{-1}$,
лактат – 3700 мкмоль·л$^{-1}$, NAD^+ – 540 мкмоль·л$^{-1}$.

Стандартная энергия Гиббса реакции при pH = 7:
$\Delta_r G°' = -25.1$ кДж·моль$^{-1}$.

В какую сторону будет смещено равновесие при указанных условиях?

§ 10. Адсорбция

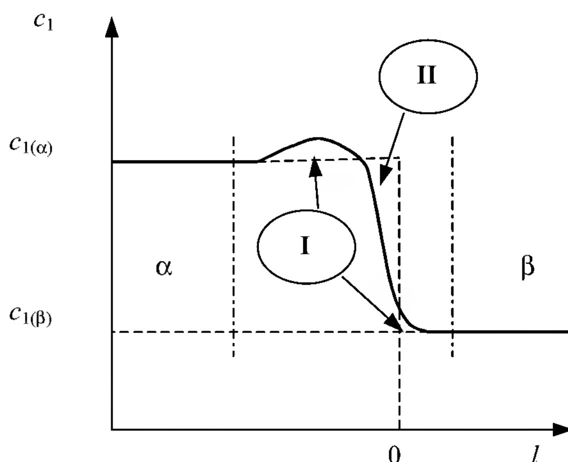
Адсорбция – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемом. В настоящее время этим термином обозначают также и процесс поглощения, и количество поглощенного вещества, отнесенного к единице площади поверхности (размерность – ммоль·м$^{-2}$) или массы адсорбента (размерность – ммоль·г$^{-1}$). *Адсорбент* – вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, *адсорбат* – сорбирующееся вещество.

Различают два типа адсорбции, между которыми трудно провести четкую границу. *Хемосорбция* – поглощение газов или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химических соединений. *Физическая адсорбция* обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия; она, как правило, является обратимой. Косвенным критерием определения типа адсорбции является значение *теплоты адсорбции* Q, то есть теплоты, выделяющейся в процессе адсорбции и отнесенной к одному молю адсорбата. Если Q < 30 ÷ 40 кДж·моль$^{-1}$, говорят о физической адсорбции, при Q > 40 кДж·моль$^{-1}$ – о хемосорбции. Концентрирование вещества в поверхностном слое идет самопроизвольно, процесс сорбции характеризуется отрицательным значением $\Delta_{\text{адс}}G$, при этом изменение энтропии при физической адсорбции всегда отрицательно, а при хемосорбции, в принципе, может быть и положительным. Поэтому *энтальпия* физической адсорбции всегда отрицательна, а при хемосорбции, в некоторых случаях, бывает и положительной величиной. Для более четкого разграничения типов адсорбции необходимо сравнивать ряд других физико-химических характеристик этих процессов, например, энергии активации и скорости сорбции и десорбции.

В настоящее время при описании адсорбции используют два основных подхода – *метод абсолютных концентраций* (или *полного содержания*) и *метод избытков Гиббса*. Выбор того или иного подхода при количественном описании адсорбции обусловлен природой изучаемой системы. При рассмотрении адсорбции на твердых адсорбентах обычно используют метод полного содержания, так как количество адсорбированного вещества можно определить экспериментально. Для жидкой поверхности раздела непосредственно измеряют межфазное поверхностное натяжение, и для расчета адсорбции используют метод избытков Гиббса.

Метод избытков Гиббса

Решение, предложенное Гиббсом, сводится к замене реальной переходной области гипотетической мембраной бесконечно малой толщины (т.е. имеющей площадь Ω, но не имеющей объема), см. рис. 10.1.



Зависимость концентрации вещества 1 от расстояния l в области границы фаз α и β. Сплошная линия – действительное изменение концентрации, пунктир – модель строения межфазной границы с $n_1^{(\Omega)} = 0$

Рис. 10.1

Эта мембрана (Ω) содержит в себе все «поверхностные избытки» свойств реального граничного слоя. Для такой мембраны фундаментальное уравнение Гиббса записывается в виде:

$$dU^{(\Omega)} = TdS^{(\Omega)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(\Omega)}, \qquad dV^{(\Omega)} = 0. \tag{10.1}$$

Все независимые переменные в этом уравнении являются экстенсивными, поэтому $U^{(\Omega)}$ является однородной функцией первой степени этих переменных и для мембраны можно записать соответствующее уравнение Гиббса–Дюгема:

$$S^{(\Omega)}dT + \Omega d\sigma + \sum_i n_i^{(\Omega)} d\mu_i = 0, \tag{10.2}$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, или просто поверхностное натяжение, размерность σ [Дж·м$^{-2}$, Н·м$^{-1}$].

Если определить адсорбцию как плотность поверхностного избытка i-го вещества

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{(\Omega)}}{\Omega}, \tag{10.3}$$

то при T = const последнее уравнение эквивалентно

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i. \tag{10.4}$$

Следует обратить внимание на то, что в зависимости от выбора положения мембраны между фазами ее свойства, вообще говоря, будут различны. Это значит, что величины поверхностных избытков

$U^{(\Omega)}$, $S^{(\Omega)}$, $n^{(\Omega)}$ остаются неопределенными. Чтобы устранить эту неопределенность, находят относительные значения поверхностных избытков свойств[1]. Если, например, адсорбцию i-го вещества отсчитывать относительно первого вещества, т.е.

(10.5.а)
$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i - \Gamma_1\left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}\right),$$

то учитывая определение молярной концентрации и условия материального баланса:

$$\Omega\Gamma_i = n_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta,$$

$$\Omega\Gamma_1 = n_1 - c_1^\alpha V^\alpha - c_1^\beta V^\beta,$$

можно выразить Γ_{i1} через величины, измеримые в опыте:

(10.5.а)
$$\Gamma_{i1} = \frac{1}{\Omega}\left\{n_i - Vc_i^\alpha - (n_1 - Vc_1^\alpha)\left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}\right)\right\},$$

где n_i – количество i-го компонента в системе, $V^{(\alpha,\beta)}$ – объемы фаз (α) и (β), $c_i^{(\alpha,\beta)}$ – молярная концентрация i-го компонента в фазах (α) и (β).

Очевидно, что при таком выборе системы отсчета относительная адсорбция не зависит от положения мембраны. Удобно расположить ее так, чтобы $n_1^{(\Omega)} = 0$, тогда $\Gamma_1 = 0$ и $\Gamma_{i1} = \Gamma_i$. Такому выбору соответствует равенство площадей I и II на рис. 10.1.

Адсорбция Γ_i может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Конкретизируя вид зависимости химического потенциала от состава, можно получить выражения, связывающие адсорбцию Γ с поверхностным натяжением и концентрациями (или парциальными давлениями паров) компонентов раствора. В случае двухкомпонентной системы при $\Gamma_1 = 0$ уравнение (10.4) преобразуется к виду

(10.6)
$$d\sigma = -\Gamma_2^1 d\mu_2,$$

где индекс (1) у Γ_2^1 указывает, что введено условие $\Gamma_1 = 0$. Учитывая выражение для химического потенциала компонента раствора

(10.7.а)
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i, \qquad d\mu_i = RTd\ln a_i,$$

(10.7.б)
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln p_i, \qquad d\mu_i = RTd\ln p_i$$

получаем выражения, связывающие адсорбцию с поверхностным натяжением

[1] Переход от абсолютных значений термодинамических функций к относительным является распространенным приемом (см., например, § 5).

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_2}\right)_T \cong -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T, \qquad \textbf{(10.8.а)}$$

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln p_2}\right)_T, \qquad \textbf{(10.8.б)}$$

где a_2, c_2, p_2 – активность, концентрация и давление пара второго компонента.

Измеряя зависимость поверхностного натяжения от концентрации или парциального давления второго компонента, $\sigma = f(c_2)$ или $\sigma = f(p_2)$, можно определить значение Γ_2^1 (см. пример 10-4).

Метод полного содержания

В методе абсолютных концентраций поверхностный слой и объемная фаза рассматриваются как две равновесные фазы. Основной характеристикой процесса адсорбции является количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности (α) или на 1 г адсорбента (a). Его можно выразить через объемную концентрацию поверхностного слоя (c_a), объем (V_a), удельную поверхность (Ω), толщину слоя (τ) и степень заполнения (θ):

$$\alpha = a / \Omega = \tau \cdot c_a = \theta \cdot \alpha_{a,m}, \qquad \textbf{(10.9)}$$

$$a = V_a \cdot c_a = \Omega \cdot \tau \cdot c_a = \theta \cdot a_m, \qquad \textbf{(10.10)}$$

где индекс m указывает, что соответствующие величины характеризуют плотное заполнение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата. По определению, адсорбция a всегда положительна.

Зависимость количества адсорбированного поверхностью вещества от давления или концентрации этого вещества в другой фазе выражают с помощью *изотермы* или *изобары адсорбции*. В первом случае речь идет о функциональной зависимости вида $a = f(p)_{T = \text{const}}$, $a = f(c)_{T = \text{const}}$, во втором – о функции $a = f(T)_{p = \text{const}}$. Кроме этого, используют также понятие *изостеры адсорбции* $p = f(T)_{a = \text{const}}$.

Наиболее просто описывается монослойная локализованная адсорбция на однородной поверхности. Используя следующие допущения:

- поверхность адсорбента однородна, все центры энергетически эквивалентны,
- в результате адсорбции образуется мономолекулярный слой,
- отсутствует взаимодействие между соседними адсорбированными частицами,

Ленгмюр вывел уравнение *изотермы адсорбции*:

$$a = a_m \frac{K_\text{L} p}{1 + K_\text{L} p} = \theta a_m, \qquad \textbf{(10.11.а)}$$

(10.11.б)
$$a = a_m \frac{K_L^* c}{1 + K_L^* c},$$

при $c \ll 1$

(10.11.в)
$$a = a_m K_L^* c = K_\Gamma c = \frac{K_\Gamma}{RT} p,$$

при $c \gg 1$

(10.11.г)
$$a = a_m, \ \theta = 1,$$

где a_m – предельная монослойная адсорбция, K_L – константа адсорбционного равновесия в первом слое, K_Γ – константа Генри.

При одновременной адсорбции нескольких газов степени заполнения рассчитывают по формулам:

(10.12.а)
$$\theta_A = \frac{K_{L,A} p_A}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \ldots},$$

(10.12.б)
$$\theta_B = \frac{K_{L,B} p_B}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \ldots}.$$

Если поверхность неоднородна, используют эмпирические уравнения, например, *уравнение Фрейндлиха*:

(10.13)
$$a = x/m = kc^n, \ \theta = k_1 p^{1/k_2},$$

где x – количество адсорбированного вещества, m – масса адсорбента, k, k_1, k_2, n – некоторые варьируемые параметры.

При многослойной адсорбции изотерма описывается *уравнением Брунауера–Эммета–Теллера* (*БЭТ*) (10.14) или *уравнением Арановича* (10.15):

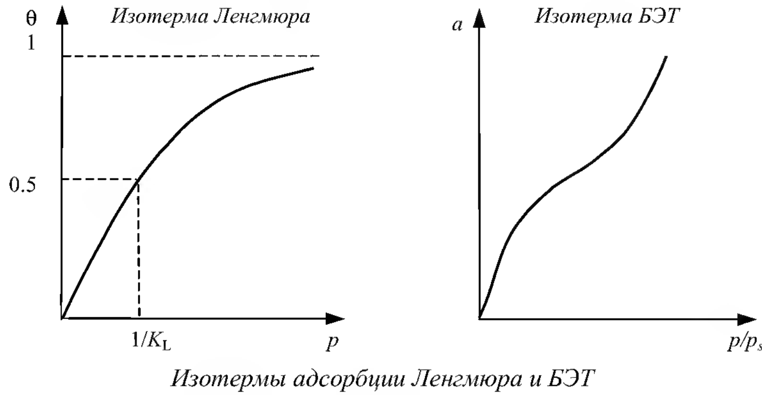
(10.14.а)
$$a = a_m \frac{K_L p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 + (K_L p_s - 1)\frac{p}{p_s}\right)},$$

(10.14.б)
$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 + (C - 1)\frac{p}{p_s}\right)},$$

(10.15)
$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{1/2}\left(1 + C\frac{p}{p_s}\right)},$$

где p_s – давление насыщенного пара адсорбата (рис. 10.2).

Постоянная C представляет собой отношение константы адсорбционного равновесия для первого слоя к константе конденсации, обратно пропорциональной p_s. Численное значение постоянной определяется разностью между соответствующими теплотами (адсорбции в первом слое и конденсации) и может служить характеристикой применимости уравнения БЭТ к данной изотерме. Чем больше C, тем лучше изотерма БЭТ описывает экспериментальные данные. При малых значениях p/p_s и $C >> 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра. Если $C < 20$, использовать уравнение (10.14) для вычислений емкости монослоя и удельной поверхности адсорбата нецелесообразно. Уравнение (10.14) выполняется, как правило, до $p/p_s = 0.3$.



Изотермы адсорбции Ленгмюра и БЭТ

Рис. 10.2

Для определения значений предельной монослойной адсорбции и константы адсорбционного равновесия проводят линеаризацию уравнений (10.11 – 10.15). Графически эта процедура представлена на рис. 10.3.

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{1}{a_m} p, \qquad \frac{c}{a} = \frac{1}{K_L^* a_m} + \frac{1}{a_m} c, \tag{10.16.а}$$

$$\lg a = \lg k + n \lg c, \qquad \lg \theta = \lg k_1 + \frac{1}{k_2} \lg p, \tag{10.16.б}$$

$$\frac{p}{a\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{K_L p_s - 1}{a_m K_L} \frac{p}{p_s}, \tag{10.16.в}$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{p}{p_s}, \tag{10.16.г}$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{1}{a_m} \frac{p}{p_s}. \tag{10.16.д}$$

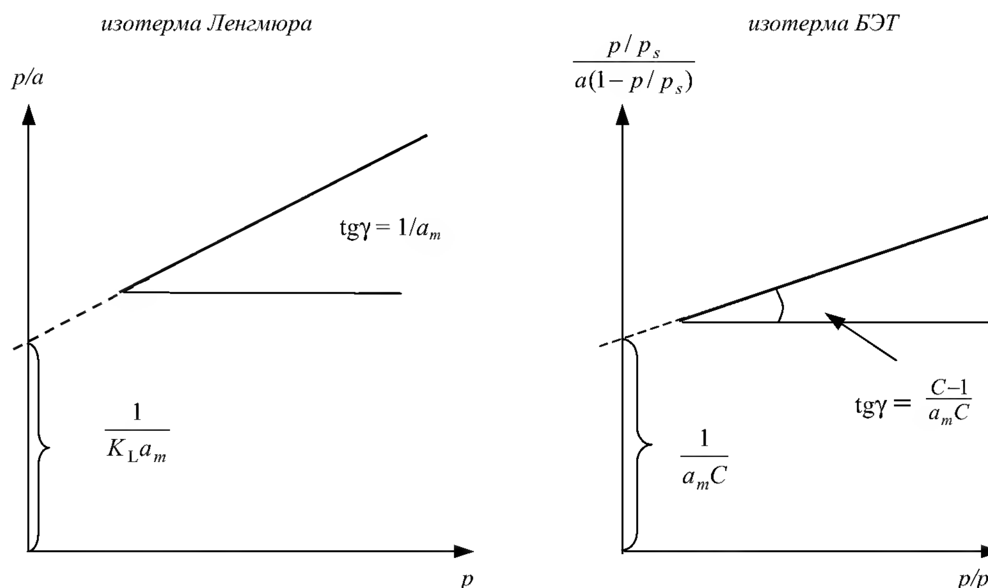


Рис. 10.3 *Линеаризация уравнений Ленгмюра и БЭТ*

Адсорбция – обратимый процесс, его можно характеризовать константой адсорбционного равновесия $K_{\text{адс}}$ (для монослойной адсорбции на однородной поверхности $K_{\text{адс}}$ совпадает с K_{L}). В случае адсорбции газа на поверхности адсорбента можно записать:

(10.17.а)
$$K_{\text{адс}} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс}}G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta_{\text{адс}}S^\circ}{R}\right),$$

(10.17.б)
$$\ln K_{\text{адс}} = -\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{адс}}S^\circ}{R}.$$

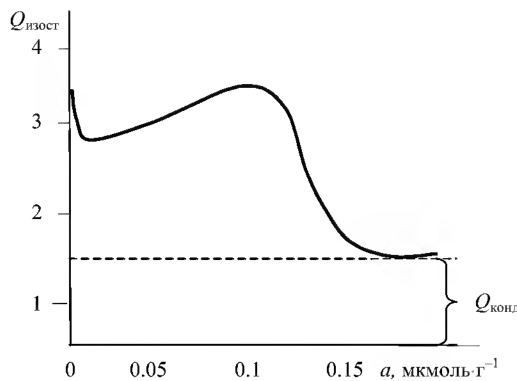
Дифференцируя (10.17.б) по температуре при постоянной степени заполнения θ и учитывая (10.11.а), получаем уравнение *изостеры адсорбции:*

(10.18.а)
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{RT^2}.$$

Интегрируя последнее выражение при постоянной степени заполнения, приходим к уравнению, с помощью которого можно рассчитать *изостерическую энтальпию адсорбции* по результатам измерений p и T при θ = const:

(10.18.б)
$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{адс}}H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Из графика зависимости изостерической теплоты адсорбции $Q_{изост}$ от a ($Q_{изост} = -\Delta_{адс}H$) можно сделать некоторые заключения о типе поверхности и характере взаимодействия адсорбат-адсорбат. При отсутствии такого взаимодействия в случае идеальной однородной поверхности $Q_{изост}$ не зависит от a, а на неоднородной поверхности происходит падение $Q_{изост}$ с ростом a. При этом взаимодействие адсорбат-адсорбат приводит к росту теплоты с увеличением адсорбции. На рис. 10.4 изображена зависимость изостерической теплоты адсорбции метана на графитированной саже от адсорбции.



Теплота адсорбции метана на графитированной саже. $Q_{конд}$ – теплота конденсации

Рис. 10.4

По рассчитанному значению a_m (c_m, V_m) можно найти площадь поверхности адсорбента, если известна площадь, занятая одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности сорбента:

$$\Omega = s \cdot N = s \cdot N_A \cdot V_m / V_0. \qquad \textbf{(10.19)}$$

где Ω – площадь поверхности адсорбента, s – площадь молекулы, N – число молекул, V_m – объем, занимаемый монослоем, V_0 – объем, занимаемый одним молем газа при заданных условиях.

ПРИМЕРЫ

Пример 10-1. При 195 К и парциальном давлении аргона 24 Торр на 1 г коксового угля адсорбируется некоторое количество аргона. При увеличении давления в 9 раз количество сорбирующегося газа возрастает в 5 раз. Определите степень заполнения поверхности при 195 К и давлении аргона 100 Торр.

Решение. Для определения степени заполнения необходимо знать константу адсорбционного равновесия K_L. Для нахождения ее воспользуемся отношением

$$a_1 = a_m \frac{K_L p_1}{1 + K_L p_1} \text{ и } a_2 = a_m \frac{K_L p_2}{1 + K_L p_2}:$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_1(1 + K_L p_2)}{p_2(1 + K_L p_1)},$$

отсюда

$$K_L = \frac{a_1 p_2 - a_2 p_1}{p_1 p_2 (a_2 - a_1)} = \frac{a_1 \cdot 9 \cdot p_1 - 5 \cdot a_1 \cdot p_1}{9 p_1^2 \cdot 4 a_1} = \frac{1}{9 p_1} = \frac{1}{9 \cdot 24} = 0.0046.$$

При p = 100 Торр степень заполнения

$$\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \frac{0.0046 \cdot 100}{1 + 0.0046 \cdot 100} = 0.315 .$$

Пример 10-2. При исследовании адсорбции азота на 1 г активированного угля при 273 К получены следующие результаты (объем поглощенного газа пересчитан к н. у.):

p, Торр	4.5	9.2	18.6	40.2
V, см^3·г$^{-1}$	1.12	2.22	4.22	8.02

Выясните, описываются ли эти данные изотермой Ленгмюра и определите площадь поверхности адсорбента, если в плотном монослое молекула азота занимает площадь 0.162 нм^2.

Решение. Воспользуемся линейной формой уравнения Ленгмюра в виде:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m K_L} + \frac{1}{V_m} p .$$

Составляем вспомогательную таблицу:

p, Торр	4.5	9.2	18.6	40.2
p/V, Торр·см$^{-3}$·г	4.0179	4.1441	4.4076	5.0125

Данные таблицы можно представить в виде графика; угловой коэффициент равен $1/V_m$, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, рассчитывается величина $1/V_m K_L$. Более точные значения параметров V_m и K_L получаются при статистической обработке данных, например, методом наименьших квадратов:

$$\frac{p}{V} = 3.89 + 2.787 \cdot 10^{-2} p \text{, т.е. } \frac{1}{V_m} = 2.787 \cdot 10^{-2}, \ V_m = 35.9 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} .$$

При н. у. объем, занимаемый 1 молем газа, V_o = 22.4 л; площадь, занимаемая 1 молекулой – 16.2·10^{-20} м^2. Тогда

$$\Omega = s \cdot N_A \cdot V_m / V_o = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 35.9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} / 22.4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 156.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}.$$

Пример 10-3. При 312 К и давлении 1.21 Торр на поверхности микропористого глинистого адсорбента сорбируется 1.37 моль·кг$^{-1}$ паров метилового спирта. Такая же адсорбция достигается при повышении температуры до 320 К и увеличении давления до 3.16 Торр. Вычислите энтальпию адсорбции метилового спирта при данной степени заполнения поверхности.

Решение. Энтальпия адсорбции равна

$$\Delta_{адс} H = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8.314 \cdot 312 \cdot 320}{-8} \ln \frac{3.16}{1.21} = -99603 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

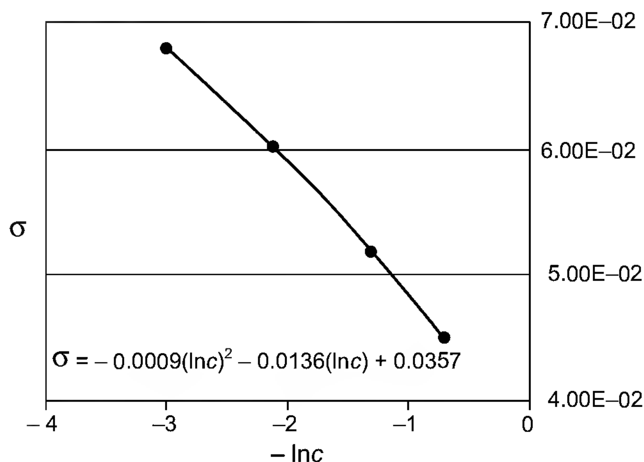
Пример 10-4. Для водных растворов фенола при 20 °C измерены значения поверхностного натяжения (см. таблицу). Рассчитайте адсорбцию фенола Γ_2 при концентрации 0.2 моль·л$^{-1}$.

c, моль·л$^{-1}$	0.05	0.127	0.268	0.496
$\sigma \cdot 10^3$, Н·м$^{-1}$	67.88	60.10	54.58	44.97

Решение. Для определения адсорбции нам понадобятся вспомогательные данные ln c:

ln c	–2.9957	–2.0636	–1.3168	–0.7012
$\sigma \cdot 10^3$, Н·м$^{-1}$	67.88	60.10	54.58	44.97

Строим график зависимости $\sigma = f(\ln c)$.



Графическим или аналитическим дифференцированием находим

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_{T,c=0.2} = -0.0107 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Соответственно,

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2}\right)_T = -\frac{-0.0107}{8.314 \cdot 293} = 4.39 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} = 4.39 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}.$$

ЗАДАЧИ

10-1. Сколько литров аммиака при 273 К и 1 атм может адсорбироваться на поверхности 25 г активированного угля, если образуется мономолекулярный слой? Поверхность 1 г угля примите равной 950 м^2. Диаметр молекулы 3 Å.

10-2. Вычислите площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при н. у. 83 г азота. Примите, что эффективная площадь, занятая молекулой азота, равна $16.2 \cdot 10^{-20}$ м^2.

10-3. Удельная поверхность активированного угля 400 м^2·г$^{-1}$. Плотность метанола при 288 К 0.7958 г·см$^{-3}$. Определите максимальное количество метанола, которое может адсорбировать 1 г угля при 288 К при образовании мономолекулярного слоя.

10-4. Объем бутадиена, адсорбированного на 1 г катализатора при 15 °С, зависит от давления следующим образом

p, Торр	50	150	250	350	450
V_a, см^3	9.6	25.6	40.3	54.4	68.1

Какое уравнение – Ленгмюра или Фрейндлиха – позволяет получить адекватное описание экспериментальных данных? Определите параметры уравнения.

10-5. При адсорбции доксициклина на высокодисперсном кремнеземе при pH = 6 (фосфатный буфер, навеска кремнезема 0.2 г, объем 20 мл) получены следующие значения адсорбции:

$c \cdot 10^4$ моль·л$^{-1}$	0.5	1	2	4	8
$a \cdot 10^5$ моль·г$^{-1}$	0.68	1.08	1.53	1.9	2.26

С помощью какого уравнения лучше описывать экспериментальные данные? Определите параметры этого уравнения.

10-6. В результате исследования сорбции натриевой соли бензилпенициллина из водных растворов на поверхности высокодисперсного пирогенного аминокремнезема ([NH_2] = 0.3 ммоль·г$^{-1}$) получены следующие значения адсорбции:

$c \cdot 10^3$ моль·л$^{-1}$	0.25	0.5	2	6
$a \cdot 10^2$ моль·г$^{-1}$	1.88	2.80	4.98	6.20

Рассчитайте константу адсорбционного равновесия и предельную величину адсорбции, если процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра.

10-7. Найдите степень заполнения поверхности аэросила при адсорбции натриевой соли бензилпенициллина из растворов концентрации 0.004, 0.0075 и 0.011 М, если адсорбция описывается уравнением Ленгмюра с константой адсорбционного равновесия 790 М$^{-1}$.

10-8. Оцените изменение степени заполнения поверхности кальцита при адсорбции комплексона-А из 0.00002 М раствора при разных зна-

чениях pH. Концентрация фонового электролита 0.02 М NaCl. Константы адсорбционного равновесия приведены в таблице:

pH	8.7	9.5	10.5
$K \cdot 10^{-5}$, л·моль$^{-1}$	3.5	3.4	3.3

10-9. При 15 °C из водно-спиртового раствора (0.6 : 0.4) концентрации 5 мкмоль·л$^{-1}$ на поверхности сорбента Separon BD адсорбируется 44.1 мкмоль·г$^{-1}$ антрацена и 22.0 мкмоль·г$^{-1}$ пирена. При увеличении их содержания в растворе до 10 мкмоль·л$^{-1}$ количество адсорбированных веществ увеличивается до 54.7 и 46.8 мкмоль·г$^{-1}$ соответственно. Рассчитайте степень заполнения поверхности в каждом случае.

10-10. При адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте получены следующие величины адсорбции:

p/p_s	0.01	0.07	0.25	0.44	0.64	0.90
a, моль·кг$^{-1}$	0.70	1.00	1.28	1.55	1.85	2.55

Постройте изотерму адсорбции, предложите ее аналитическое описание и рассчитайте значение a_m.

10-11. Давление при адсорбции некоторого количества CH_4 1 г древесного угля равно 42 Торр при 313 K и 261 Торр при 363 K. Вычислите теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

10-12. При адсорбции этана на поверхности графитированной сажи степень заполнения $\theta = 0.5$ достигается при следующих значениях температуры и давления: 173 K, 2.15 Торр и 188 K, 7.49 Торр. Найдите изостерическую теплоту адсорбции.

10-13. Определите энтальпию адсорбции окиси азота на фториде бария, если для адсорбции 4 см^3 газа при 233 K необходимо создать давление 40.7 Торр, а при 273 K – 206.5 Торр.

10-14. Исследуя адсорбцию CO на древесном угле обнаружили, что для того, чтобы при разных температурах адсорбировалось 10 см^3 газа (объемы приведены к н. у.), необходимо задать следующие равновесные давления

T, K	200	220	230	250
p, торр	30.0	45.2	54.0	73.9

Определите изостерическую теплоту, соответствующую данной величине адсорбции.

10-15. Для адсорбции N_2 на 1 г кремнеземных материалов с различным размером пор при 77 K получены приведенные в таблице зависимости объемов адсорбированного газа ($V_{адс}$, измерены в см^3) от давления. Объемы приведены к стандартному давлению. Одна молекула N_2 зани-

мает площадь $s(N_2)$ = 0.16 нм^2. Рассчитайте удельные поверхности Ω (м^2·г$^{-1}$) материалов.

p / № образца	$1.30 \cdot 10^5$ Па	$2.60 \cdot 10^5$ Па	$4.00 \cdot 10^5$ Па	$5.30 \cdot 10^5$ Па	$6.60 \cdot 10^5$ Па	$8.00 \cdot 10^5$ Па
1	4.6	8.2	11.9	14.5	16.7	19.0
2	6.0	11.5	16.0	19.0	23.1	25.5
3	7.8	14.0	19.0	24.0	28.0	31.3
4	8.1	14.7	20.8	25.5	29.0	34.0

10-16. Определите величину поверхности TiO_2 по данным, полученным при измерении адсорбции пара криптона на рутиле при температуре жидкого азота. Примите, что площадь, занимаемая одной молекулой криптона на поверхности TiO_2, равна 19.5 A.

a, мкмоль·г$^{-1}$	14.1	20.9	32.3	35.5	36.6	39.3	45.6
p/p_s	0.00214	0.00846	0.0922	0.1586	0.1850	0.2342	0.3932

10-17. В таблице приведены значения поверхностного натяжения разбавленных растворов фенола в воде при 30 °C

Вес.% фенола	0.024	0.047	0.118	0.471
σ, дин см$^{-1}$	72.6	72.2	71.3	66.5

Рассчитайте адсорбцию фенола при концентрациях 0.1 и 0.3 вес.%.

10-18. Получены следующие данные для растворов *н*-бутанола в воде при 20 °C

активность	0.0258	0.0518	0.0989	0.1928
σ, дин см$^{-1}$	68.0	63.14	56.31	48.08

Рассчитайте адсорбцию *н*-бутанола при активностях 0.05 и 0.1.

Глава 3 Электрохимия

§ 11. Термодинамика растворов электролитов

Электролитами называют вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью. Соответственно, различают *твердые электролиты*, *расплавы* и *растворы электролитов*. В более узком смысле электролитами называют вещества, молекулы которых в растворе способны распадаться на ионы в результате процесса *электролитической диссоциации*. Растворы электролитов также часто называют электролитами.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на *сильные* и *слабые*. Сильные электролиты в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Доля диссоциированных молекул электролита называется *степенью диссоциации*. Степень диссоциации α электролита связана с константой диссоциации *K законом разведения Оствальда*, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V}, \tag{11.1}$$

где c – молярность электролита, $V = 1/c$ – разведение (или разбавление) раствора, т.е. объем, в котором содержится 1 моль электролита.

Поскольку при диссоциации число частиц в растворе возрастает, растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами. Уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов неэлектролитов, можно применить и для описания свойств растворов электролитов, если ввести поправочный *изотонический коэффициент* Вант-Гоффа i, например:

$$\pi = icRT \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{зам.}} = iKm. \tag{11.2}$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \tag{11.3}$$

где ν – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

При термодинамическом описании растворов электролитов так же, как и растворов неэлектролитов, используют метод активностей. Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых вместо концентраций вводится активность a:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln a. \tag{11.4}$$

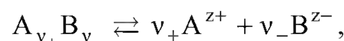
Активность a_i выражается в виде произведения концентрации m_i на коэффициент активности γ_i:

$$a_i = \gamma_i\, m_i. \tag{11.5}$$

Экспериментально активность электролитов можно определить так же, как и активность неэлектролитов, из измерений коллигативных свойств растворов – давления пара, осмотического давления, температуры кипения и замерзания, а также из измерения ЭДС гальванического элемента (см. § 13).

В растворах электролитов, как правило, наблюдаются более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов. Это объясняется наличием электростатических межионных взаимодействий.

В растворе сильного электролита, образующего при диссоциации ν_+ катионов и ν_- анионов,



$$A_{\nu_+}B_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+A^{z+} + \nu_-B^{z-},$$

химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов:

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{11.6}$$

Химические потенциалы ионов описываются выражениями

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT\ln a_+ = \mu_+^\circ + RT\ln(\gamma_+ m_+), \tag{11.7.а}$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT\ln a_- = \mu_-^\circ + RT\ln(\gamma_- m_-), \tag{11.7.б}$$

где μ_+° и μ_-° – стандартные химические потенциалы, γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона.

Подставляя (11.7) в (11.6), получаем:

$$\mu = (\nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ) + RT\ln(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}) = \mu^\circ + RT\ln(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}) \qquad \textbf{(11.8.а)}$$

или

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}). \qquad \textbf{(11.8.б)}$$

Экспериментально определить активности катиона a_+ и аниона a_- невозможно, поэтому вводят понятие *средней ионной активности* $a_\pm$:

$$a_\pm = \left(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}, \qquad \textbf{(11.9)}$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогично определяют *средний ионный коэффициент активности* $\gamma_\pm$

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \qquad \textbf{(11.10)}$$

и *среднюю ионную моляльность* $m_\pm$

$$m_\pm = \left(m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = m\left(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}, \qquad \textbf{(11.11)}$$

где $m = \dfrac{m_+}{\nu_+} = \dfrac{m_-}{\nu_-}$ – моляльность раствора электролита.

Тогда $a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$, и уравнение (11.8) для химического потенциала электролита записывается в следующем виде:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln\left(\gamma_\pm m_\pm\right)^\nu = \mu^\circ + RT\ln\left(a_\pm\right)^\nu, \qquad \textbf{(11.12)}$$

и *активность электролита* равна

$$a = \left(a_\pm\right)^\nu = \left(\gamma_\pm m_\pm\right)^\nu = \gamma_\pm^\nu m^\nu\left(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}\right).$$

Согласно эмпирическому *правилу ионной силы*, коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в растворе, а зависят от *ионной силы* I раствора:

$$I = 0.5\sum_i m_i z_i^2, \qquad \textbf{(11.14)}$$

где z_i – заряд иона (в единицах заряда протона), m_i – его моляльная концентрация.

Это правило справедливо при концентрациях до 0.01 моль·кг$^{-1}$ и приближенно выполняется до 0.1 моль·кг$^{-1}$.

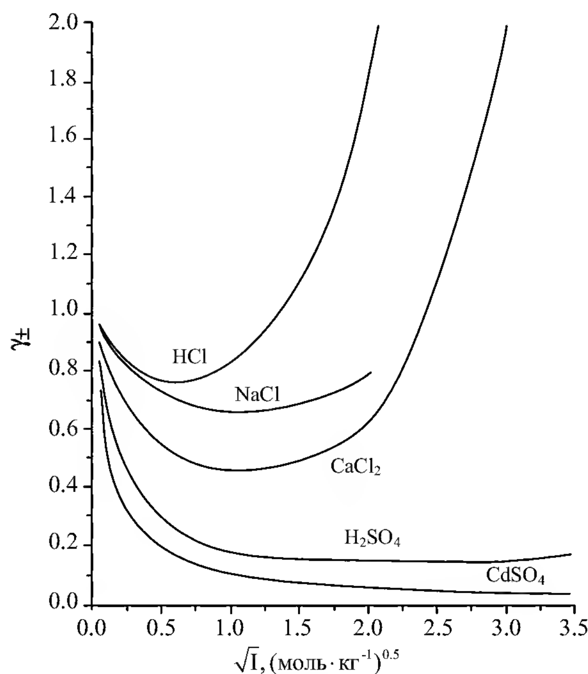


Рис. 11.1 *Зависимость средних ионных коэффициентов активности $\gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$ для некоторых сильных электролитов*

Зависимости средних ионных коэффициентов активности $\gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$ для некоторых сильных электролитов представлены на рис. 11.1. При высоких ионных силах значения среднего ионного коэффициента активности $\gamma_\pm$ могут быть значительно больше единицы.

Значения средних ионных коэффициентов активности для некоторых сильных электролитов в зависимости от концентрации приведены в Приложении (табл. П-11).

Рассчитать коэффициенты активности в разбавленных растворах сильных электролитов можно с помощью теории Дебая–Хюккеля. Исходные положения этой теории таковы.

- Электролит в растворе полностью диссоциирован.
- Растворитель представляет со бой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ε, изменение ε вблизи ионов не учитывается.
- Учитывается только электростатическое взаимодействие между ионами и не принимаются во внимание ион-дипольное взаимодействие, образование ассоциатов и т.п.
- Распределение ионов в растворе описывается моделью *ионной атмосферы*. Ионная атмосфера представляет собой некоторое усредненное распределение ионов, возникающее вокруг каждого иона (называемого центральным) под влиянием двух факторов – электростатических взаимодействий, которые стремятся упорядочить ионы, и теплового движения, стремящегося расположить их хаотически. В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона.
- Распределение заряда вокруг центрального иона описывается уравнением Пуассона, связывающим объемную плотность заряда с потенциалом на расстоянии r от центрального иона.
- Распределение ионов в растворе, возникающее под действием электростатических сил, описывается распределением Больцмана.

- Рассматриваются разбавленные растворы, для которых собственными размерами ионов можно пренебречь по сравнению с расстоянием между ними, поэтому ионы считают заряженными материальными точками.
- Предполагается, что все отклонения раствора от идеальности обусловлены взаимодействием ионов с ионной атмосферой.

С учетом вышеприведенных допущений получается уравнение *первого приближения* теории Дебая–Хюккеля, называемое также *предельным законом Дебая–Хюккеля* для среднего коэффициента активности:

$$\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}\,, \tag{11.15}$$

где z_+ и z_- заряды катиона и аниона, I – *ионная сила* раствора, A – константа, зависящая от плотности ρ и диэлектрической проницаемости ε растворителя и температуры:

$$A = \frac{(2\pi\rho N_\text{A})^{1/2}}{\ln 10}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^{3/2}. \tag{11.16}$$

Для водного раствора при 25 °С значение A равно 0.510 моль$^{-1/2}$·кг$^{1/2}$. Для вычисления коэффициентов активности отдельных ионов используют (11.15) в виде

$$\lg\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}\,. \tag{11.17}$$

Согласно уравнению (11.15), логарифм среднего коэффициента активности линейно зависит от $\sqrt{I}$. Это соответствует начальным участкам кривых на рис. 11.1 при низких ионных силах раствора. Уравнение (11.15) справедливо до ионной силы около 0.01 моль·кг$^{-1}$.

Учет конечного собственного размера ионов позволяет получить уравнение *второго приближения* теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}, \tag{11.18}$$

где параметр B, связанный с эффективным диаметром ионов в растворе, находят, добиваясь наилучшего совпадения уравнения с опытными данными. Соотношение (11.18) справедливо до ионной силы около 0.1 моль·кг$^{-1}$.

Приближенной формой соотношения (11.18) является уравнение Гюнтельберга:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}, \tag{11.19}$$

в котором параметр B считается равным единице для всех электролитов. Это уравнение удобно тем, что не содержит эмпирических пара-

метров и удовлетворительно описывает поведение многих электролитов до концентраций порядка 0.1 моль·кг$^{-1}$.

Для описания дальнейшего роста коэффициентов активности с увеличением концентрации раствора в уравнение (11.19) вводят слагаемое CI (C – эмпирический параметр) и получают уравнение *третьего приближения* теории Дебая–Хюккеля:

(11.20) $$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI\,.$$

При соответствующем подборе параметров B и C это уравнение позволяет описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы порядка 1 моль·кг$^{-1}$.

Уравнение Харнеда и Оуэна содержит дополнительное слагаемое DI^2 (D – эмпирический параметр) и имеет вид

(11.21) $$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI + DI^2\,.$$

Оно удовлетворительно описывает экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы порядка нескольких моль·кг$^{-1}$.

ПРИМЕРЫ

Пример 11-1. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность $a_{\pm}$ в 0.1 m растворе $CaCl_2$ при 25 °C, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.518$.

Решение.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}m_{\pm} = \gamma_{\pm}\left(m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = \gamma_{\pm}m\left(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$a_{\pm} = 0.518\cdot 0.1\cdot(1^1\cdot 2^2)^{1/3} = 8.223\cdot 10^{-2}$$

$$a(CaCl_2) = (a_{\pm})^{\nu} = 5.56\cdot 10^{-4}$$

Ответ. $a_{\pm} = 8.223\cdot 10^{-2}$; $a(CaCl_2) = 5.56\cdot 10^{-4}$.

Пример 11-2. Рассчитайте моляльность раствора Na_2SO_4, имеющего ионную силу 0.24 моль·кг$^{-1}$.

Решение.

$$I = 0.5\left(m_1z_1^2 + m_2z_2^2\right),$$

где m_1 и m_2 – моляльности катиона и аниона соли, равные соответственно $m_1 = 2m$, $m_2 = m$, где m – моляльность раствора Na_2SO_4.

Отсюда

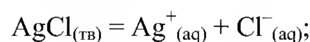
$$0.24 = 0.5\ (2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2)$$

$$m = 0.08 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Ответ. $m = 0.08$ моль·кг$^{-1}$.

Пример 11-3. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна $1.33 \cdot 10^{-5}$ моль·кг$^{-1}$. Рассчитайте:

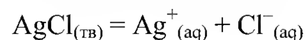
а) стандартную энергию Гиббса для реакции



$$AgCl_{(тв)} = Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)};$$

б) растворимость AgCl в 0.01 моль·кг$^{-1}$ водном растворе KNO_3.

Решение. а) Константа равновесия для реакции



$$AgCl_{(тв)} = Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

равна

$$K = a(Ag^{+}) \cdot a(Cl^{-}) \cdot = \gamma_{\pm}^{2} \cdot m^{2}.$$

Ионная сила раствора

$$I = m = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.510 \cdot (1.33 \cdot 10^{-5})^{0.5},$$

откуда $\gamma_{\pm} = 0.996$.

Следовательно

$$K = 0.996^{2} \cdot (1.33 \cdot 10^{-5})^{2} = 1.75 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K = +55.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

б) Ионная сила 0.01 моль·кг$^{-1}$ раствора KNO_3

$$I = m = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.510 \cdot (0.01)^{0.5},$$

откуда $\gamma_{\pm} = 0.889$.

$$m = K^{0.5} / \gamma_{\pm} = (1.75 \cdot 10^{-10})^{0.5} / 0.889 = 1.49 \cdot 10^{-5}.$$

ЗАДАЧИ

11-1. Водный раствор, содержащий 0.225 моль·кг$^{-1}$ NaOH, замерзает при −0.667 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации NaOH в этом растворе, если криоскопическая константа воды равна 1.86.

11-2. Осмотическое давление крови составляет 0.811 МПа. Какова должна быть концентрация раствора NaCl, чтобы он был изотоничен с кровью? Примите степень диссоциации NaCl равной 0.950.

11-3. Водные растворы сахарозы и KNO_3 изотоничны при концентрациях 1.00 и 0.60 моль·л$^{-1}$ соответственно. Найдите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

11-4. Выведите выражения для активностей NaCl, $CaCl_2$, $CuSO_4$ и $LaCl_3$ через их моляльности m и средние ионные коэффициенты активности $\gamma_\pm$.

11-5. Средний ионный коэффициент активности 0.1 М водного раствора HCl при 25 °C равен 0.796. Рассчитайте активность HCl в этом растворе.

11-6. Средний ионный коэффициент активности 0.1 М водного раствора H_2SO_4 при 25 °C равен 0.265. Рассчитайте активность H_2SO_4 в растворе.

11-7. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность $a_\pm$ в 0.2 m растворе $AlCl_3$ при 25 °C, если $\gamma_\pm = 0.305$.

11-8. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0.10 моль·кг$^{-1}$ KCl и 0.20 моль·кг$^{-1}$ $CuSO_4$.

11-9. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0.040 моль·кг$^{-1}$ $K_3[Fe(CN)_6]$, 0.030 моль·кг$^{-1}$ KCl и 0.050 моль·кг$^{-1}$ NaBr.

11-10. Рассчитайте моляльность раствора $Al(NO_3)_3$, имеющего ионную силу 0.30 моль·кг$^{-1}$.

11-11. Раствор $NaNO_3$ имеет ионную силу 0.30 моль·кг$^{-1}$. Чему равна моляльность раствора $Al_2(SO_4)_3$, имеющего такую же ионную силу?

11-12. Чему равна моляльность раствора Na_3PO_4, имеющего такую же ионную силу, как 0.36 моль·кг$^{-1}$ раствор KCl?

11-13. Рассчитайте массу $Ca(NO_3)_2$, которую нужно добавить к 0.150 моль·кг$^{-1}$ раствору K NO_3, содержащему 500 г воды, чтобы увеличить его ионную силу до 0.250 моль·кг$^{-1}$.

11-14. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-} в $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ растворе $KAl(SO_4)_2$ при 25 °C.

11-15. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca^{2+}, Cl^- и средний ионный коэффициент активности в 0.002 моль·л$^{-1}$ растворе $CaCl_2$ при 25 °C.

11-16. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca^{2+}, SO_4^{2-} и средний ионный коэффициент активности в 0.001 моль·л$^{-1}$ растворе $CaSO_4$ при 25 °C.

11-17. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25 °С равна $1.75 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна 0.100 моль·кг$^{-1}$.

11-18. Средний ионный коэффициент активности в 0.500 моль·кг$^{-1}$ водном растворе $LaCl_3$ при 25 °С равен 0.303. Какова ошибка в определении этой величины по первому приближению теории Дебая–Хюккеля?

11-19. Растворимость Ag_2CrO_4 в воде при 25 °С равна $8.00 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$, а в 0.04 моль·л$^{-1}$ растворе $NaNO_3$ $8.84 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в 0.04 моль·л$^{-1}$ растворе $NaNO_3$.

11-20. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна $1.33 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в 0.1 моль·кг$^{-1}$ водном растворе KCl, в котором $\gamma_\pm = 0.770$.

§ 12. Электропроводность растворов электролитов

Способность растворов электролитов проводить электрический ток обусловлена ионами, образующимися при диссоциации электролитов. Экспериментальное изучение электропроводности растворов (*кондуктометрия*) является одним из важных направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов – определять степени и константы диссоциации электролитов, растворимость труднорастворимых солей и т.п. Применяют также *кондуктометрическое титрование*, в котором точки эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора.

Электропроводность K раствора – величина, обратная его сопротивлению R:

$$\mathrm{K} = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \qquad (12.1)$$

где ρ – удельное сопротивление; S – площадь электродов; l – расстояние между электродами; κ – удельная электропроводность (величина, обратная удельному сопротивлению).

В системе СИ электропроводность имеет размерность сименс (См = Ом$^{-1}$).

Удельной электропроводностью κ («каппа») раствора называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ или См·м$^{-1}$. Используют также единицы Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ или См·см$^{-1}$.

Из формулы (12.1) следует, что

$$\kappa = \mathrm{K} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (12.2)$$

Таким образом, для определения κ из измеренной величины сопротивления R раствора необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины не измеряют, а определяют так называемую *константу ячейки* $k = l / S$ (размерность $см^{-1}$). Константу ячейки определяют из измерения электропроводности растворов с точно известным значением κ (обычно используют растворы KCl определенной концентрации). Зная константу ячейки, удельную электропроводность рассчитывают по формуле

$$\kappa = \mathrm{K} \cdot k = \frac{k}{R}. \quad (12.3)$$

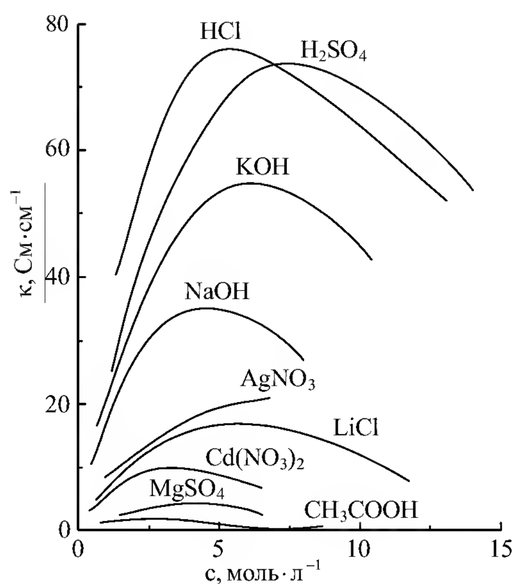


Рис. 12.1 *Зависимость удельной электропроводности от концентрации для некоторых электролитов*

На кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации обычно наблюдается максимум. С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растет, поскольку увеличивается количество ионов в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько сильно, что приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности раствора. В растворах слабых электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что также приводит к уменьшению удельной электропроводности (рис. 12.1).

Молярная электропроводность λ («лямбда») связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V, \quad (12.4)$$

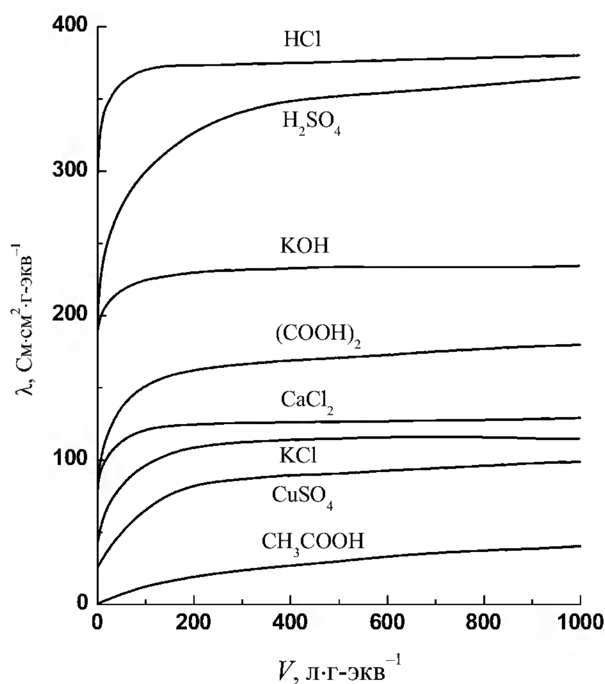
где c – молярная концентрация (молярность) раствора, $V = 1/c$ – разведение (или разбавление) раствора.

В системе СИ молярную электропроводность измеряют в $См{\cdot}м^2{\cdot}моль^{-1}$.

Используют также понятие *эквивалентной электропроводности* λ, которая получается, если в формуле (12.4) вместо молярной использовать эквивалентную концентрацию (нормальность). Эквивалентную электропроводность обычно измеряют в $Ом^{-1}·см^2·г\text{-}экв^{-1}$; используют также единицы $См·м^2·г\text{-}экв^{-1}$ и $См·см^2·г\text{-}экв^{-1}$. Молярная электропроводность равна произведению эквивалентной электропроводности на число эквивалентов в одном моле вещества.

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, содержащего 1 г-экв растворенного электролита и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Таким образом, между электродами при любой концентрации раствора находится 1 г-экв растворенного электролита, поэтому изменение эквивалентной электропроводности при изменении концентрации раствора обусловлено изменением степени диссоциации (для слабых электролитов) или межионными взаимодействиями (для сильных электролитов).

Эквивалентная электропроводность λ растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении (то есть при бесконечно малой концентрации) асимптотически приближается к предельному значению λ^0, которое называется *предельной эквивалентной электропроводностью* раствора при бесконечном разведении, соответствующем отсутствию межионного взаимодействия. Для слабых электролитов предельного значения λ^0 экспериментально достичь не удается (рис. 12.2).



Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для некоторых электролитов **Рис. 12.2**

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический *закон Кольрауша* (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}\,, \qquad (12.5)$$

где λ и λ^0 – эквивалентная электропроводность раствора при концентрации c и при бесконечном разведении, A – константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

Строя график зависимости λ от $\sqrt{c}$ и экстраполируя ее на нулевую концентрацию, из отсекаемого на оси ординат отрезка можно установить значение λ^0. Для слабых электролитов такая экстраполяция невозможна из-за нелинейности получаемой зависимости.

В растворах слабых электролитов λ и λ^0 связаны со степенью диссоциации α электролита *уравнением Аррениуса*:

(12.6) $$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha .$$

Кроме того, выполняется *закон разведения Оствальда*, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

(12.7.а) $$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V},$$

где K – константа диссоциации слабого электролита.

Подставляя (12.6) в (12.7.а), получаем еще одну форму закона разведения Оствальда:

(12.7.б) $$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0(\lambda^0 - \lambda)} .$$

После преобразования получаем

(12.7.в) $$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda c}{K\left(\lambda^0\right)^2} .$$

Таким образом, строя график зависимости $1/\lambda$ от λc, из наклона графика и отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно установить значения K и λ^0.

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения v_i [м·с$^{-1}$] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [В·м$^{-1}$]:

(12.8) $$v_i = u_i E.$$

Коэффициент пропорциональности u_i [размерность м^2·с$^{-1}$·В$^{-1}$] называется *абсолютной подвижностью* иона.

Произведение u_iF (F – постоянная Фарадея) называется *подвижностью* иона λ_i [размерность Ом$^{-1}$·м^2·кг-экв$^{-1}$]:

(12.9) $$\lambda_i = u_i F.$$

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется *предельной подвижностью* иона и обозначается λ_i^0. Предельные подвижности λ_i^0 некоторых ионов в водном растворе при 25 °С приведены в приложении (табл. П-10).

Согласно *закону Кольрауша* о независимой миграции ионов, эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 . \tag{12.10}$$

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого вида ионов в общую электропроводность раствора. Доля тока, переносимая данным ионом, называется *числом переноса* t_i иона. Для бинарного электролита

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \tag{12.11.а}$$

и

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} . \tag{12.11.б}$$

Если в растворе содержится несколько электролитов, то число переноса i-го иона равно

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i} , \tag{12.11.в}$$

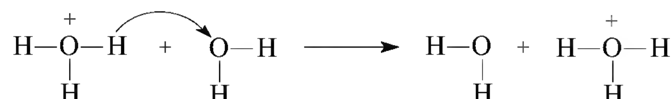
причем по определению $\sum t_i = 1$. Зная числа переноса катиона и аниона, по уравнению (12.10) можно рассчитать предельную подвижность отдельного иона.

Поскольку в общем случае подвижности катиона и аниона изменяются от концентрации неодинаково, то числа переноса зависят от концентрации раствора. Кроме того, числа переноса для одной и той же соли в разных растворителях различаются, что объясняется разной сольватацией катионов и анионов в разных растворителях.

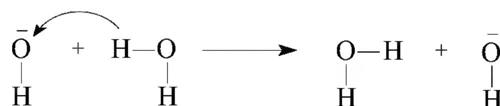
Существует ряд экспериментальных методов определения чисел переноса. В *методе Гитторфа* числа переноса определяют по изменению концентраций катионов и анионов в анодном и катодном пространствах электрохимической ячейки, вызванному пропусканием через раствор определенного количества электричества с помощью постоянного тока. В *методе движущейся границы* числа переноса определяют по перемещению границы между двумя растворами при пропускании постоянного электрического тока.

Предельные подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах в несколько раз превышают предельные подвижности других ионов (см. табл. П-10 в приложении). Это явление объясняют особым *эстафетным механизмом* проводимости этих ионов. Согласно этому

механизму, в кислой среде осуществляется перенос протона от иона гидроксония к соседней соответствующим образом ориентированной молекуле воды:



Аналогичный перенос протона от молекулы воды к иону гидроксила происходит в щелочной среде:



Поскольку протон труднее отщепляется от молекулы воды, чем от иона гидроксония, подвижность иона гидроксила меньше, чем подвижность иона водорода.

Простейшей моделью движения иона в растворе является движение заряженного шарика в однородной среде. Согласно *закону Стокса*, сила трения, действующая на шарообразную частицу с радиусом r, движущуюся со скоростью v в непрерывной среде с вязкостью η, равна

(12.12) $$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r v.$$

Электрическая сила, вызывающая движение иона, равна произведению заряда иона $|z|e$ и напряженности электрического поля E:

(12.13) $$F_{\text{эл}} = |z|eE.$$

В стационарном состоянии, когда ион равномерно движется в растворе, эти две силы равны:

(12.14) $$|z|eE = 6\pi\eta r v.$$

Отсюда скорость движения иона равна

(12.15) $$v = \frac{|z|eE}{6\pi\eta r},$$

и, в соответствии с (12.8) и (12.9), предельная подвижность λ^0 иона описывается формулой:

(12.16) $$\lambda^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta r}.$$

По уравнению (12.16) можно из предельной подвижности иона рассчитать его радиус, который называют *стоксовским радиусом* (r_{St}). В таблице 12-1 сопоставлены кристаллографические и стоксовские радиусы для некоторых ионов в водном растворе.

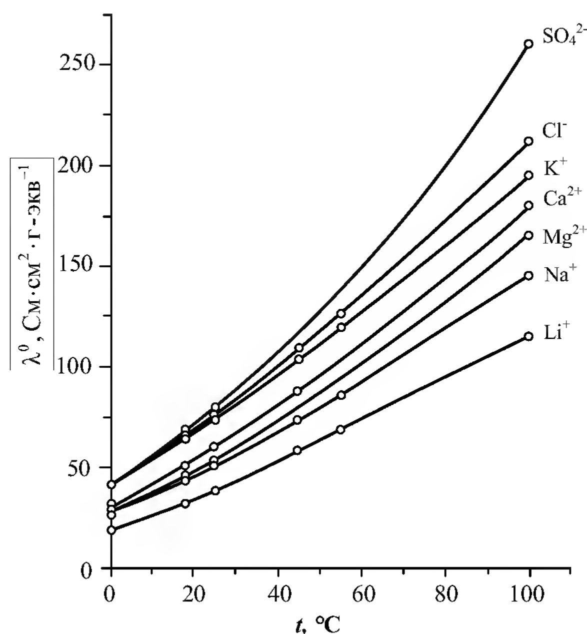
Сопоставление кристаллографических и стоксовских радиусов **Таблица 12-1**

Ион	r_{cr}, Å	r_{St}, Å	Ион	R_{cr}, Å	r_{St}, Å
Li^+	0.60	2.51	Zn^{2+}	0.75	3.25
Na^+	1.02	1.84	Al^{3+}	0.53	4.38
K^+	1.38	1.25	Cl^-	1.81	1.21
Rb^+	1.49	1.18	Br^-	1.96	1.18
Mg^{2+}	0.72	3.47	I^-	2.20	1.17

Как видно из таблицы, для небольших и сильно заряженных ионов стоксовские радиусы существенно превосходят кристаллографические. Это можно объяснить тем, что эти ионы в водном растворе обладают большой гидратной оболочкой. Соответственно, разность объемов гидратированного и негидратированного ионов равна объему гидратной оболочки, и из нее можно рассчитать число связанных ионом молекул воды, то есть *число гидратации* иона.

В то же время, из таблицы 12-1 видно, что для остальных ионов стоксовские радиусы оказываются меньше кристаллографических. Такое расхождение объясняется тем, что закон Стокса для описания движения иона в растворе строго не применим, поскольку размеры иона сопоставимы с размерами молекул растворителя, и его можно считать однородной средой лишь приближенно. Тем не менее, хотя уравнение (12.16) не является строгим, оно полезно для приближенных расчетов.

Электропроводность растворов электролитов увеличивается с повышением температуры. Предельная подвижность большинства ионов в водном растворе при 100 °С в 5–6 раз выше, чем при 0 °С. (рис. 12.3).



Зависимость предельной подвижности некоторых ионов от температуры **Рис. 12.3**

Такая зависимость в основном обусловлена уменьшением вязкости воды при повышении температуры. Если считать, что радиус гидратированного иона не зависит от температуры, то из уравнения (12.16) следует *правило Вальдена–Писаржевского*, согласно которому при любой температуре:

$$\lambda^0\eta = \frac{|z|eF}{6\pi r} = \text{const}\,. \qquad \textbf{(12.17)}$$

Соотношение (12.17) выполняется в широком интервале температур только для небольшого числа ионов, что обусловлено как нестрогостью закона Стокса, так и изменением радиуса гидратированных ионов при изменении температуры. В целом при повышении температуры произведение $\lambda^0\eta$ уменьшается, но это уменьшение в интервале от 0 °С до 100 °С не превышает 25%.

При постоянной температуре, согласно соотношению (12.17), произведение $\lambda^0\eta$ для одного и того же иона в разных растворителях должно оставаться постоянным. Это соотношение приближенно выполняется только для больших и слабо сольватированных ионов, поскольку в общем случае сольватация ионов в разных растворителях различна.

Теоретически описать электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов позволила *теория Дебая–Хюккеля–Онсагера*.

Отличие λ от λ^0 в растворах сильных электролитов объясняется межионными взаимодействиями. Согласно теории Дебая–Хюккеля (см. § 11), каждый ион в растворе окружен ионной атмосферой. Существованием ионной атмосферы обусловлены два эффекта, которые вызывают замедление движения ионов в растворе -- *электрофоретический* и *релаксационный*. Электрофоретический эффект вызывается тем, что под действием электрического поля центральный ион и окружающая его ионная атмосфера движутся в противоположные стороны. Таким образом, ион перемещается не в неподвижной среде, а в потоке ионов, движущихся ему навстречу. При движении ион смещается из центра своей ионной атмосферы, в результате чего нарушается ее симметрия, и плотность заряда позади иона оказывается больше, чем впереди него. В результате на центральный ион действует возвращающая сила, замедляющая его движение. Этот эффект называется релаксационным, или эффектом асимметрии ионной атмосферы.

Учет обоих эффектов приводит к *уравнению Дебая–Хюккеля–Онсагера*:

(12.18)
$$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c} ,$$

где A и B – коэффициенты, описывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты и зависящие от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, а также от зарядов ионов электролита.

Уравнение (12.18) по форме аналогично эмпирическому уравнению Кольрауша (12.5) и, таким образом, дает его теоретическое обоснование. Уравнение (12.18) согласуется с опытными данными в разбавленных растворах при концентрациях до 0.001 моль·л$^{-1}$.

Если к раствору электролита приложить постоянное электрическое поле высокой напряженности (порядка 10^7 В·м$^{-1}$), то ионы в растворе движутся настолько быстро, что ионная атмосфера не успевает сфор-

мироваться, в результате чего исчезают оба эффекта торможения – релаксационный и электрофоретический, и электропроводность раствора стремится к предельному значению λ^0. Это явление называется *эффектом Вина*. В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее, что объясняется увеличением степени диссоциации слабого электролита под действием электрического поля.

Под действием переменного электрического поля достаточно высокой частоты ион не успевает сместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, поэтому ее симметрия сохраняется, в результате чего исчезает релаксационный эффект, что приводит к возрастанию электропроводности раствора. Это явление называется *эффектом Дебая–Фалькенхагена*. В то же время из-за наличия ионной атмосферы электрофоретический эффект сохраняется.

ПРИМЕРЫ

Пример 12-1. Удельная электропроводность 0.135 моль·л$^{-1}$ раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH равна $4.79\cdot10^{-2}$ См·м$^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и $C_2H_5COO^-$ равны 349.8 См·см^2·моль$^{-1}$ и 37.2 См·см^2·моль$^{-1}$ соответственно.

Решение.

$$\lambda^0 = 349.8 + 37.2 = 387.0 \text{ См·см}^2\text{·моль}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.79\cdot10^{-2}\,\text{См}\cdot\text{м}^{-1}}{0.135\,\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}} = 3.55 \text{ См·см}^2\text{·моль}^{-1}.$$

$$\alpha = \lambda/\lambda^0 = 3.55/387.0 = 0.009.$$

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{0.009^2\cdot 0.135}{1-0.009} = 1.15\cdot10^{-5} \text{ (моль·л}^{-1}\text{)}.$$

$$[H^+] = \alpha\cdot c = 1.24\cdot10^{-3}\text{(моль·л}^{-1}\text{)}.$$

$$pH = -\lg[H^+] = 2.91.$$

Ответ. λ = 3.55 См·см^2·моль$^{-1}$; α = 0.009; K = $1.15\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$; pH = 2.91.

Пример 12-2. Удельная электропроводность насыщенного раствора $BaCO_3$ в воде при 18 °С равна $2.540\cdot10^{-3}$ См·м$^{-1}$. Удельная электропроводность воды $4.5\cdot10^{-5}$ См·м$^{-1}$. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °С равны соответственно 55 и 66 См·см^2·г-экв$^{-1}$. Рассчитайте растворимость $BaCO_3$ в воде при 18 °С в моль·л$^{-1}$, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

Решение.

$$\kappa(BaCO_3) = \kappa(\text{р-ра}) - \kappa(H_2O) = 2.540\cdot10^{-3} - 4.5\cdot10^{-5} = 2.495\cdot10^{-3}\ \text{См}\cdot\text{м}^{-1}.$$

$$\lambda^0(BaCO_3) = \lambda^0(Ba^{2+}) + \lambda^0(CO_3^{2-}) =$$
$$= 55 + 66 = 121\ \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1} = 1.21\cdot10^{-2}\ \text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}.$$

$$c = \frac{\kappa}{\lambda^0} = \frac{2.495\cdot10^{-3}\,\text{См}\cdot\text{м}^{-1}}{1.21\,\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}} = 0.206\ \text{г-экв}\cdot\text{м}^{-3} = 1.03\cdot10^{-4}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Ответ. $c = 1.03\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

Пример 12-3. Удельная электропроводность раствора $Mg(NO_3)_2$ с массовой долей 5% при 18 °С равна 4.38 См·м$^{-1}$, а его плотность – 1.038 г·см$^{-3}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Подвижности ионов Mg^{2+} и NO_3^- при 18 °С равны соответственно 44.6 и 62.6 См·см^2·г-экв$^{-1}$.

Решение.

$$c = \frac{\omega\cdot\rho}{M_{Mg(NO_3)_2}} = \frac{0.05\cdot1.038\ \text{г}\cdot\text{см}^{-3}}{148\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}} = 0.35\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1} = 0.70\ \text{г-экв}\cdot\text{л}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.38\ \text{См}\cdot\text{м}^{-1}}{0.70\ \text{г-экв}\cdot\text{л}^{-1}} = 62.5\ \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}.$$

$$\lambda^0 = 44.6 + 62.6 = 107.2\ \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}.$$

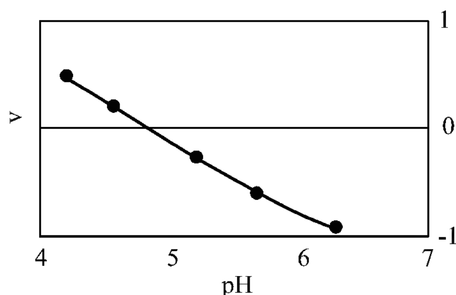
$$\alpha = \lambda/\lambda^0 = 62.5/107.2 = 0.583.$$

Ответ. $\lambda = 62.5$ См·см^2·г-экв$^{-1}$, $\alpha = 0.583$.

Пример 12-4. В таблице приведены результаты измерения скорости движения молекул сывороточного альбумина быка (САБ) в электрическом поле при различных значениях pH раствора (отрицательные значения скорости соответствуют изменению направления движения частиц под действием поля). Используя эти данные, определите изоэлектрическую точку САБ.

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30
v, мкм·с$^{-1}$	0.50	0.18	–0.25	–0.60	–0.95

Решение. Электрическое поле не влияет на движение нейтральных частиц. Изменение скорости движения молекул САБ при изменении кислотности раствора свидетельствует о том, что в растворе образуются ионные формы САБ. *Изоэлектрической точке* отвечает нулевой суммарный заряд белка, поэтому для определения этой точки надо найти значение pH, при котором скорость v равна нулю. Строим график зависимости $v = f(\text{pH})$ и находим pH($v = 0$) = 4.8.



ЗАДАЧИ

12-1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно $1.00 \cdot 10^{-14}$.

12-2. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO_3 и $AgNO_3$ при 25 °С равна соответственно 149.9, 145.0 и 133.4 См·см^2·моль$^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С?

12-3. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °С равна соответственно 425.0, 128.1 и 91.0 См·см^2·моль$^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °С?

12-4. Удельная электропроводность 4% водного раствора H_2SO_4 при 18 °С равна 0.168 См·см$^{-1}$, плотность раствора – 1.026 г·см$^{-3}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

12-5. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25 °С равна $2.28 \cdot 10^{-4}$ См·м$^{-1}$, а удельная электропроводность воды $1.16 \cdot 10^{-4}$ См·м$^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25 °С в моль· л$^{-1}$.

12-6. Какую долю общего тока переносит ион Li^+ в водном растворе LiBr при 25 °С?

12-7. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HCl с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$. Каково будет число переноса H^+, если к этому раствору добавить NaCl, чтобы его концентрация была равна 1.0 моль·л$^{-1}$?

12-8. Рассчитайте скорость движения иона Rb^+ в водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 35 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 0.8 см друг от друга.

12-9. Рассчитайте скорость движения иона Na^+ в водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 10 В приложена к электродам, нахо-

дящимся на расстоянии 1 см друг от друга. Сколько времени понадобится иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода до другого?

12-10. Удельная электропроводность водного раствора KI равна 89.00 $См \cdot м^{-1}$, а раствора KCl той же концентрации – 186.53 $См \cdot м^{-1}$. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна 98.45 $См \cdot м^{-1}$. Рассчитайте долю KCl в растворе.

12-11. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °C равна 109.9 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ при концентрации $6.2 \cdot 10^{-3}$ $моль \cdot л^{-1}$ и 106.1 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ при концентрации $1.5 \cdot 10^{-2}$ $моль \cdot л^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

12-12. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °C равна 16.0 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ при концентрации $1.0 \cdot 10^{-2}$ $моль \cdot л^{-1}$ и 48.4 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ при концентрации $1.0 \cdot 10^{-3}$ $моль \cdot л^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты.

12-13. Рассчитайте радиус иона $N(CH_3)_4^+$ по закону Стокса из его предельной подвижности в водном растворе при 25 °C. Вязкость воды при 25 °C равна $8.91 \cdot 10^{-4}$ $Па \cdot с$. Оцените предельную подвижность этого иона в глицерине, вязкость которого равна 1.49 $Па \cdot с$.

12-14. Оцените предельную подвижность иона K^+ в формамиде и метилацетате, если вязкость формамида в 3.7 раз больше, а вязкость метилацетата в 2.6 раз меньше, чем вязкость воды.

12-15. Рассчитайте удельную электропроводность $1.0 \cdot 10^{-2}$ М водного раствора NaCl при 25 °C, считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 1 см, заключенный между электродами площадью 1 $см^2$, пропускают ток силой 1 мА. Какое расстояние пройдут ионы Na^+ и Cl^- за 10 минут?

12-16. Рассчитайте эффективный радиус иона Li^+ при 25 °C из его предельной подвижности, используя закон Стокса. Рассчитайте приблизительное число молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона Li^+. Кристаллографический радиус иона Li^+ равен 60 пм. Вязкость воды при 25 °C равна $8.91 \cdot 10^{-4}$ $Па \cdot с$. Собственный объем молекулы воды оцените из параметров уравнения Ван-дер-Ваальса.

12-17. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1.79 \cdot 10^{-5}$ $моль \cdot л^{-1}$. Рассчитайте концентрацию NH_4OH, при которой степень диссоциации равна 0.01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.

12-18. Эквивалентная электропроводность $1.59 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$ раствора уксусной кислоты при 25 °C равна 12.77 См·см^2·моль$^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора.

12-19. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH равна $1.74 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении 1024 л·моль$^{-1}$ равна 41.3 См·см^2·моль$^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

12-20. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $C_2H_5NH_3OH$ при бесконечном разведении равна 232.6 См·см^2·моль$^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении 16 л·моль$^{-1}$, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1.312 \cdot 10^{-3}$ См·см$^{-1}$.

§ 13. Электрохимические цепи

Электрохимические цепи – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

Классификация цепей

В *химических цепях* источником электрической энергии является энергия Гиббса протекающей в системе окислительно-восстановительной («токообразующей») химической реакции. Реакции окисления и восстановления («полуреакции») в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*; электрод, на котором происходит восстановление, – *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно получить большое число гальванических элементов.

Концентрационные цепи состоят из одинаковых электродов, но отличаются концентрацией веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Концентрационные цепи можно соста-

вить из электродов первого и второго рода (см. ниже классификацию электродов) с разной концентрацией растворов или из газовых электродов с разными давлениями газов.

Электрохимическая цепь называется *правильно разомкнутой*, если на ее концах находятся одинаковые металлы. На практике это обычно достигается подключением к обоим концам электрохимической цепи проводников из одного и того же металла (например, медных). Разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи называется *электродвижущей силой* (*ЭДС*).

Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС однозначно связана с ΔG протекающей в нем химической реакции. В этих условиях уменьшение энергии Гиббса равно полезной работе, которую может совершить система (см. § 5), т е. электрической работе, которую может совершить гальванический элемент:

(13.1)
$$\Delta G = -nFE,$$

где n – число электронов, участвующих в реакции, F – постоянная Фарадея, E – ЭДС элемента.

Электрохимические цепи являются равновесными только в том случае, если они не содержат границы раздела между разными растворами (т.е. являются цепями *без переноса*) и, кроме того, если ЭДС цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника электрического тока. Цепи *с переносом* не являются полностью равновесными, поскольку на границе раздела двух растворов происходит диффузия катионов и анионов. В результате на границе раздела возникает *диффузионный потенциал* – дополнительная разность потенциалов, обусловленная разной скоростью переноса катионов и анионов через границу. Для приближенной оценки величины диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела двух растворов одного и того же 1,1-зарядного электролита с разными концентрациями, справедлива частная форма уравнения Планка–Гендерсона:

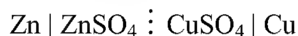
(13.2)
$$E_д = \frac{RT}{F}\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}\ln\frac{a_2}{a_1},$$

где a_1 и a_2 – средние активности ионов в граничащих растворах, λ_+ и λ_- – подвижности катиона и аниона (см. § 12).

В общем случае выражения для расчета диффузионного потенциала имеют более сложный вид. Точно рассчитать диффузионный потенциал невозможно, поскольку неизвестны активности отдельных ионов. Диффузионный потенциал вносит неопределенный вклад в ЭДС цепи. Для уменьшения диффузионного потенциала между растворами помещают *солевой мостик* – концентрированный раствор нейтральной соли, подвижности катиона и аниона которой приблизительно одинаковы

(KCl, KNO_3, NH_4NO_3). В результате одна граница между двумя растворами заменяется двумя границами: раствор 1 – солевой мостик и солевой мостик – раствор 2. Однако диффузионные потенциалы на этих границах обычно близки по величине и противоположны по знаку, поэтому их суммарный вклад в ЭДС резко уменьшается, и им можно пренебречь по сравнению с ошибкой эксперимента.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля–Якоби):



$$Zn \mid ZnSO_4 \,\vdots\, CuSO_4 \mid Cu$$

или



$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu,$$

где сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия ⋮ – границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия || – солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродные реакции (как окислительные, так и восстановительные) обычно записывают как реакции восстановления (Приложение, табл. П-12), поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями, протекающими на правом и левом электродах:



Правый электрод: $Cu^{2+} + 2e = Cu$



Левый электрод: $Zn^{2+} + 2e = Zn$



Общая реакция: $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$.

ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_{п} - E_{л}. \quad \textbf{(13.3)}$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно, поскольку, согласно уравнению (13.1), для этой реакции $\Delta G < 0$. Если ЭДС элемента отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Электродные потенциалы

Потенциал E электрода рассчитывают по *формуле Нернста*:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad \textbf{(13.4.a)}$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции, $E°$ – *стандартный потен-*

циал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$), R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. При 25 °С

(13.4.б)
$$E = E^\circ + \frac{0.0257}{n}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^\circ + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Соответственно, *стандартная ЭДС* гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов

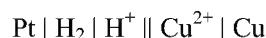
(13.5)
$$E^\circ = E^\circ_{п} - E^\circ_{л}$$

и связана со стандартной ΔG° протекающей в нем химической реакции:

(13.6)
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения. Стандартные электродные потенциалы измеряют в условиях, когда активности всех участников реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны единице, а давление газа (для газовых электродов) равно 1 бар (10^5 Па). Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют *стандартный водородный электрод* (см. ниже классификацию электродов), потенциал которого при всех температурах принят равным нулю. Стандартный электродный потенциал E° электрода равен стандартной ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. При схематическом изображении такой цепи водородный электрод записывают слева, а исследуемый электрод справа. Например, стандартные электродные потенциалы цинкового и медного электродов определяются как ЭДС цепей


$$Pt \mid H_2 \mid H^+ \parallel Zn^{2+} \mid Zn,$$


$$Pt \mid H_2 \mid H^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

и равны $E^\circ(Zn^{2+} / Zn) = -0.760$ В и $E^\circ(Cu^{2+} / Cu) = +0.340$ В при 25 °С.

Помимо непосредственного экспериментального измерения, стандартные электродные потенциалы можно рассчитать по уравнению (13.6), зная стандартные значения ΔG° соответствующих химических реакций. Расчетный метод особенно полезен для расчета потенциалов электродов, которые не могут быть реализованы в электрохимических цепях на практике.

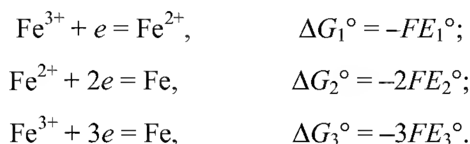
Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в приложении (табл. П-12).

Зная значения стандартных потенциалов, можно рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента. Например, для элемента Даниэля–Якоби стандартная ЭДС равна

$$E^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = +0.337 - (-0.763) = +1.100 \text{ В}.$$

ЭДС элемента и электродные потенциалы являются интенсивными свойствами. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный коэффициент ΔG реакции и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому, согласно уравнениям (13.1) и (13.6), электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются.

Стандартные потенциалы электродов, содержащих ионы металла с разными степенями окисления, связаны между собой *правилом Лютера*. Например, для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} можно записать следующие электродные реакции и соответствующие им значения стандартных ΔG и потенциалов:



$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}, \qquad \Delta G_1° = -FE_1°;$$

$$Fe^{2+} + 2e = Fe, \qquad \Delta G_2° = -2FE_2°;$$

$$Fe^{3+} + 3e = Fe, \qquad \Delta G_3° = -3FE_3°.$$

Третья реакция является суммой первых двух, поэтому

$$\Delta G_3° = \Delta G_1° + \Delta G_2°$$

и, соответственно,

$$3E_3° = E_1° + 2E_2°.$$

Если два стандартных потенциала известны, то по правилу Лютера можно рассчитать третий потенциал (см. пример 13-1).

Классификация электродов

Электроды классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

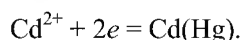
В *электродах первого рода* восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой – ионы этого металла (простые или комплексные). Как правило, электроды первого рода *обратимы по катиону* (т.е. их потенциал является функцией активности катиона). Примерами электродов первого рода являются электроды элемента Даниэля–Якоби:

$$E = E° + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = E° + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}, \qquad (13.7)$$

$$E = E° + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = E° + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}. \qquad (13.8)$$

Если в электродных процессах участвуют чистые твердые или жидкие вещества, то их активности равны единице.

К электродам первого рода относятся *амальгамные электроды*, в которых восстановленной формой является амальгама – сплав металла с ртутью. Примером амальгамного электрода является кадмиевый электрод, используемый в элементе Вестона:



$$Cd^{2+} + 2e = Cd(Hg).$$

Потенциал амальгамного электрода является функцией как активности катиона в растворе, так и активности металла в амальгаме:

(13.9) $$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}},$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Окисленной формой является труднорастворимая соль, а восстановленной – металл и анион соли. Электроды второго рода *обратимы по аниону* (т.е. их потенциал является функцией активности аниона). Примерами электродов второго рода являются следующие широко распространенные электроды сравнения:

- *хлорсеребряный электрод* (обозначается $Ag \mid AgCl \mid Cl^-$);
  электродная реакция $AgCl + e = Ag + Cl^-$,

(13.10) $$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}a_{Cl^-}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-},$$

- *каломельный электрод* (обозначается $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$);
  электродная реакция $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$,

(13.11) $$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}a^2_{Cl^-}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}.$$

Окислительно-восстановительные, или *редокс-электроды* состоят из инертного металла (например, платины), который не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества. Например:

(13.12) $$Ce^{4+} + e = Ce^{3+},\ E = E^{\circ} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}};$$

(13.13) $$Fe^{3+} + e = Fe^{2+},\ E = E^{\circ} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

К окислительно-восстановительным электродам относятся *газовые электроды*. Газовый электрод состоит из инертного металла, к которому подается газ, участвующий в электродном процессе. Восстановленной формой является газ, а окисленной – ионы в растворе. Наиболее из-

вестным примером газового электрода является *водородный электрод*. Его записывают в виде: $Pt \mid H_2 \mid H^+$; электродная реакция:

$$2H^+ + 2e = H_2,$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{f_{H_2}} = E^\circ + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{f^{1/2}_{H_2}}, \qquad \textbf{(13.14.а)}$$

где f_{H_2} – фугитивность (летучесть) водорода, которую при небольших давлениях можно считать равной давлению:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} = E^\circ + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}. \qquad \textbf{(13.14.б)}$$

Таким образом, потенциал водородного электрода зависит как от активности ионов H^+, так и от давления газообразного H_2.

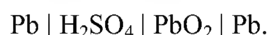
Примером газового электрода, обратимого по аниону, может служить хлорный электрод. Электродная реакция:

$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-,$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}} = E^\circ + \frac{RT}{F}\ln\frac{p^{1/2}_{Cl_2}}{a_{Cl^-}}. \qquad \textbf{(13.15)}$$

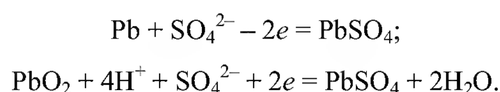
Химические источники тока

Химические источники тока подразделяются на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* (первичные элементы) являются источниками тока одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. *Аккумуляторы* (вторичные элементы) можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Такое деление нестрого, поскольку некоторые первичные элементы также могут быть частично заряжены. Наиболее распространенным типом аккумуляторов является свинцовый аккумулятор:



$$Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2 \mid Pb.$$

Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2. Электролитом служит 30%-ный водный раствор H_2SO_4. На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



$$Pb + SO_4^{2-} - 2e = PbSO_4;$$

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O.$$

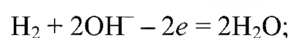
Суммарная реакция:



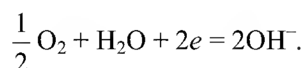
$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при заряде – справа налево.

Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя в топливных элементах обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) – водород, гидразин, метанол, углеводороды и т.п. Наиболее известным является водородно-кислородный топливный элемент, в котором используются пористые угольные электроды с нанесенным катализатором (мелкодисперсная платина), а в качестве электролита 30 – 40%-ный водный раствор КОН. На электродах элемента протекают следующие реакции:

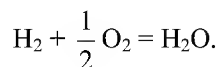


$$H_2 + 2OH^- - 2e = 2H_2O;$$



$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-.$$

Суммарная реакция:



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O.$$

Широкому практическому применению топливных элементов препятствует отсутствие доступных катализаторов.

Потенциометрия

Потенциометрия – метод физико-химического анализа, основанный на экспериментальном определении электродных потенциалов с помощью измерения ЭДС соответствующих электрохимических цепей. С помощью потенциометрии можно определять термодинамические характеристики токообразующих реакций, коэффициенты активности электролитов, pH растворов и т.п.

Определение термодинамических характеристик

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать $\Delta G°$ и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

(13.16)
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right).$$

Например, константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля–Якоби, равна

$$K = \exp\left(\frac{2\cdot 96485\cdot 1.10}{8.314\cdot 298.15}\right) = 1.54\cdot 10^{37}.$$

Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, можно определить $\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ – *температурный коэффициент ЭДС*, зная который, можно рассчитать ΔS и ΔH реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{13.17}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \tag{13.18}$$

Определение pH

Водородный показатель (pH) определяют как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода:

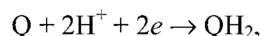
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \tag{13.19}$$

Если в электродном процессе участвуют ионы водорода, то такой электрод можно использовать для определения pH раствора. В частности, для этого можно использовать водородный электрод. С учетом (13.18) из уравнения (13.14) получаем следующее выражение для потенциала водородного электрода:

$$E = E^\circ - 0.0591\ \text{pH} - 0.0296\ \lg p_{\text{H}_2}. \tag{13.20}$$

Таким образом, при постоянном давлении потенциал водородного электрода является линейной функцией pH.

Для определения pH раствора можно также использовать *хингидронный* электрод – платиновый электрод, погруженный в насыщенный раствор хингидрона в воде. Хингидрон, $Q{\cdot}QH_2$, представляет собой эквимолярный комплекс хинона, $Q = C_6H_4O_2$, и гидрохинона, $QH_2 = C_6H_4O_2H_2$. Электродная реакция записывается так:



$$Q + 2H^+ + 2e \rightarrow QH_2,$$

При растворении хингидрона образуется эквимолярная смесь хинона и гидрохинона, поэтому $a_Q \approx a_{QH_2}$, и потенциал хингидронного электрода равен

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_Q a_{\text{H}^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0.0591\ \text{pH} \tag{13.21}$$

Наиболее часто для измерения pH используют *стеклянный электрод*, представляющий собой стеклянную трубку с тонкостенным шариком из специального стекла на конце. Внутри трубки находится раствор HCl определенной концентрации, в который погружен электрод

сравнения – обычно хлорсеребряный. Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от pH:

(13.22) $$E = E^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = E^\circ - 0.0591\ \text{pH}$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода является его индивидуальной характеристикой, поэтому для определения pH электрод предварительно калибруют с помощью буферных растворов.

Кроме стеклянного, применяют *ионоселективные электроды* – электроды, избирательно чувствительные к определенному иону. Такие электроды можно использовать для определения концентрации (активности) различных ионов после калибровки с помощью растворов с известной концентрацией (активностью).

Широко используют также *потенциометрическое титрование*, в котором точки эквивалентности определяют по изменению потенциала соответствующих измерительных электродов. Наиболее часто применяют кислотно-основное титрование, в котором с помощью стеклянного электрода измеряют pH раствора при добавлении кислоты или щелочи.

ПРИМЕРЫ

Пример 13-1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода Cu^{2+}/Cu^+ по данным табл. П-12 для электродов Cu^{2+}/Cu и Cu^+/Cu.

Решение.



$$Cu^{2+} + 2e = Cu, \qquad \Delta G_1^\circ = -2FE_1^\circ.$$
$$Cu^+ + e = Cu, \qquad \Delta G_2^\circ = -FE_2^\circ.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем:



$$Cu^{2+} + e = Cu^+, \qquad \Delta G_3^\circ = -FE_3^\circ.$$

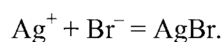
Так как

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ,$$

то

$$E_3^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ = 2\cdot0.337 - 0.521 = +0.153\ \text{В}.$$

Пример 13-2. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



$$Ag^+ + Br^- = AgBr.$$

Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °C, ΔG° и константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

Решение.



$$Ag \mid AgBr \mid Br^- \parallel Ag^+ \mid Ag$$

Правый электрод: $Ag^+ + e = Ag$, $E° = 0.799$ В.
Левый электрод: $AgBr + e = Ag + Br^-$, $E° = 0.073$ В.
Общая реакция: $Ag^+ + Br^- = AgBr$, $E° = 0.726$ В.

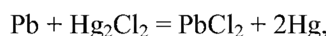
$\Delta G° = -nFE° = -(96485$ Кл·моль$^{-1}$)(0.726 В) = –70.05 кДж·моль$^{-1}$,

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70050}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.87\cdot10^{12},$$

$$\frac{1}{K} = a(Ag^+)\cdot a(Br^-) = m(Ag^+)\cdot m(Br^-)\cdot(\gamma_\pm)^2 = m^2\cdot(\gamma_\pm)^2.$$

Отсюда, полагая $\gamma_\pm = 1$, получаем $m = 7.31\cdot10^{-7}$ моль·кг$^{-1}$.

Пример 13-3. ΔH реакции



$$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg,$$

протекающей в гальваническом элементе, равно –94.2 кДж·моль$^{-1}$ при 298.2 К. ЭДС этого элемента возрастает на $1.45\cdot10^{-4}$ В при повышении температуры на 1 К. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔS при 298.2 К.

Решение.

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\cdot96485\cdot1.45\cdot10^{-4} = 28.0 \text{ (Дж·моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}).$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE,$$

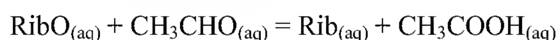
откуда

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298.2\cdot28 - (-94200)}{2\cdot96485} = 0.531 \text{ (В)}.$$

Ответ. $\Delta S = 28.0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $E = 0.531$ В.

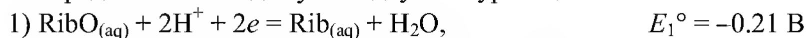
Пример 13-4. Стандартные электродные потенциалы пар RibO/Rib (окисленная и восстановленная формы рибофлавина) и CH_3COOH/CH_3CHO (уксусная кислота – ацетальдегид) при 25 °С равны –0.21 В и –0.60 В соответственно. Рассчитайте константу равновесия реакции восстановления рибофлавина ацетальдегидом при температуре 25 °С в нейтральном растворе. Как отразится на величине ЭДС соответствующего гальванического элемента изменение кислотности раствора?

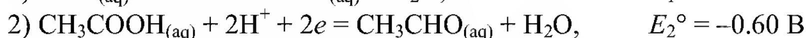
Решение. Реакцию восстановления



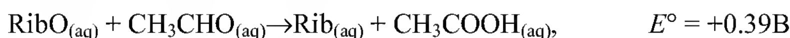
$$RibO_{(aq)} + CH_3CHO_{(aq)} = Rib_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$$

можно представить в виде суммы двух полуреакций:


1) $RibO_{(aq)} + 2H^+ + 2e = Rib_{(aq)} + H_2O$, $E_1° = -0.21$ В


2) $CH_3COOH_{(aq)} + 2H^+ + 2e = CH_3CHO_{(aq)} + H_2O$, $E_2° = -0.60$ В

Вычитая из первого уравнения второе, получаем:


$RibO_{(aq)} + CH_3CHO_{(aq)} \rightarrow Rib_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$, $E° = +0.39$В

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0.39}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.55 \cdot 10^{13}.$$

Изменение кислотности среды не влияет на величину электродвижущей силы гальванического элемента, так как в суммарной потенциалобразующей реакции ионы водорода не участвуют.

ЗАДАЧИ

13-1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода Fe^{3+}/Fe по данным табл. П-12 для электродов Fe^{2+}/Fe и Fe^{3+}/Fe^{2+}.

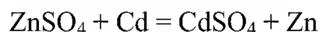
13-2. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость AgCl в воде при 25 °C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-3. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость Hg_2Cl_2 в воде при 25 °C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-4. Произведение растворимости $Cu_3(PO_4)_2$ в воде при 25 °C равно $1.1 \cdot 10^{-37}$. Рассчитайте ЭДС элемента Pt | H_2 | HCl (pH = 0) | $Cu_3(PO_4)_2$ (насыщ. р-р) | Cu при 25 °C.

13-5. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$ при 25 °C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-6. Рассчитайте константу равновесия реакции


$$ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$$

при 25 °C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-7. Три гальванических элемента имеют стандартную ЭДС соответственно 0.01, 0.1 и 1.0 В при 25 °C. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

13-8. ЭДС элемента Pt | H_2 | HCl | AgCl | Ag при 25 °C равна 0.322 В. Чему равен pH раствора HCl?

13-9. ЭДС элемента Hg | Hg_2Cl_2 | HCl | Q·QH_2 | Pt равна +0.190 В. Чему равен pH раствора HCl? Стандартный потенциал хингидронного электрода равен $E° = +0.6994$ В.

13-10. При измерении pH раствора с помощью стандартного водородного электрода необходимо поддерживать давление водорода постоянным. На сколько можно изменить давление водорода при 25 °C, чтобы ошибка определения не превысила 0.01 единицы pH?

13-11. Рассчитайте ЭДС элемента

Pt, H_2 | уксусная к-та (C_1 = 1 M) || муравьиная к-та (C_2 = 1 M) | H_2, Pt

при 25 °C, если константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот равны $K_1 = 1.75\cdot10^{-5}$ и $K_2 = 1.77\cdot10^{-4}$ соответственно. Считайте коэффициенты активности равными единице.

13-12. Рассчитайте потенциал водородного электрода в чистой воде при 25 °C.

13-13. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля оцените потенциал водородного электрода при давлении водорода 2 атм и концентрации HCl $1.0\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$. Летучесть считать равной давлению.

13-14. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте, как изменится потенциал водородного электрода, находящегося при 25 °C в растворе HBr, если концентрацию HBr увеличить от $1\cdot10^{-2}$ моль·кг$^{-1}$ до $2\cdot10^{-2}$ моль·кг$^{-1}$, а давление водорода от 1 до 2 атм.

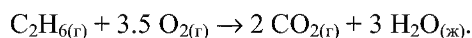
13-15. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте ЭДС элемента

Zn | $Zn(NO_3)_2$ (0.01 моль·кг$^{-1}$) || KCl (0.04 моль·кг$^{-1}$) | AgCl(тв.) | Ag

при 25 °C.

13-16. При 25 °C, концентрации HCl 0.50 моль·кг$^{-1}$ и давлении H_2 1 атм ЭДС элемента Pt | H_2 | HCl | Hg_2Cl_2 | Hg равна 0.318 В. Чему равен средний ионный коэффициент активности HCl?

13-17. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция



$$C_2H_{6(г)} + 3.5\ O_{2(г)} \rightarrow 2\ CO_{2(г)} + 3\ H_2O_{(ж)}.$$

Необходимые термодинамические данные возьмите в приложении.

13-18. Водородно-кислородный топливный элемент работает при 25 °C и давлениях кислорода и водорода, равных 3 бар. Чему равна ЭДС элемента, если считать газы идеальными?

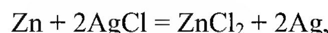
13-19. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция



$$0.5\ Hg_2Cl_2 + Ag = AgCl + Hg,$$

равна 0.456 В при 298 К и 0.439 В при 293 К. Рассчитайте ΔG, ΔH и ΔS реакции.

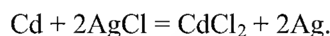
13-20. Вычислите тепловой эффект реакции



$$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag,$$

протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1.015$ В и температурный коэффициент ЭДС = – $4.02 \cdot 10^{-4}$ В·К$^{-1}$.

13-21. В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция



$$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag.$$

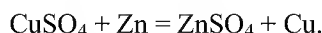
Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E° = 0.6753$ В, а стандартные энтальпии образования $CdCl_2$ и AgCl равны –389.7 и –126.9 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

13-22. ЭДС элемента Pt | H_2 | HBr | AgBr | Ag в широком интервале температур описывается уравнением:

$$E°(\text{В}) = 0.07131 - 4.99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3.45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Рассчитайте $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ реакции, протекающей в элементе при 25 °С.

13-23. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция



$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu.$$

Рассчитайте ΔH и ΔS реакции, если ЭДС элемента равна 1.0960 В при 273 К и 1.0961 В при 276 К.

13-24. В элементе Вестона протекает реакция



$$Cd + Hg_2SO_4 = Cd^{2+} + 2Hg + SO_4^{2-}.$$

Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны соответственно –198.8 кДж·моль$^{-1}$ и –7.8 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

13-25. ΔH реакции $Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$, протекающей в гальваническом элементе, равно –105.1 кДж·моль$^{-1}$. ЭДС этого элемента равна 0.4901 В при 298.2 К. Рассчитайте ЭДС элемента при 293.2 К.

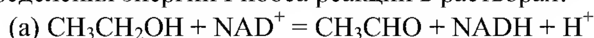
13-26. ЭДС гальванического элемента



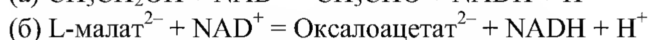
Pt | Q·QH_2 | буферный раствор | Hg_2Cl_2 | Hg

равна 4.2 мВ при 25 °С. Когда исходный буфер заменили на другой, изменилась полярность элемента и значение ЭДС: $E = -21.75$ мВ. Рассчитайте pH обоих буферных растворов.

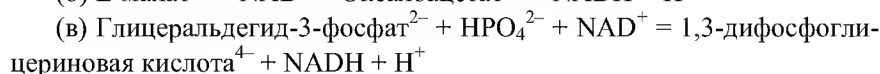
13-27. Предложите возможные варианты электрохимических ячеек для определения энергий Гиббса реакций в растворах:



(а) $CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3CHO + NADH + H^+$

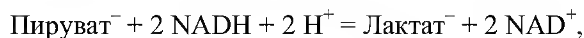


(б) L-малат$^{2-}$ + NAD^+ = Оксалоацетат$^{2-}$ + NADH + H^+



(в) Глицеральдегид-3-фосфат$^{2-}$ + HPO_4^{2-} + NAD^+ = 1,3-дифосфоглицериновая кислота$^{4-}$ + NADH + H^+

13-28. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G^{\circ\prime}$



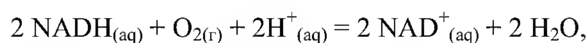
$$\text{Пируват}^- + 2\ \text{NADH} + 2\ \text{H}^+ = \text{Лактат}^- + 2\ \text{NAD}^+,$$

если известны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:

$E°(CH_3COCO_2^-, CH_3CH(OH)CO_2^-) = -0.17$ В,

$E°(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0.32$ В.

13-29. Рассчитайте константу равновесия реакции

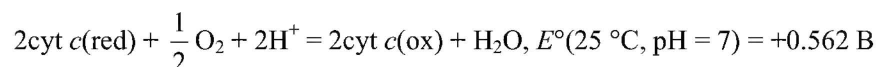


$$2\ \text{NADH}_{(aq)} + O_{2(г)} + 2H^+_{(aq)} = 2\ \text{NAD}^+_{(aq)} + 2\ H_2O,$$

если при 25 °C и pH = 7 стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны:

$E°(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0.32$ В, $E°(O_2, H^+, H_2O) = +0.82$ В

13-30. Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде



$$2\text{cyt}\ c(\text{red}) + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ = 2\text{cyt}\ c(\text{ox}) + H_2O,\ E°(25\ °C, \text{pH} = 7) = +0.562\ В$$

Рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции. В каком направлении пойдет реакция при изменении кислотности раствора до:

(а) pH = 4,

(б) pH = 9?

Глава 4 Статистическая термодинамика

§ 14. Основные понятия статистической термодинамики. Ансамбли

При описании систем, состоящих из большого числа частиц, можно использовать два подхода: микроскопический и макроскопический. В первом подходе, основанном на классической или квантовой механике, подробно характеризуется микросостояние системы, например, координаты и импульсы каждой частицы в любой момент времени. Микроскопическое описание требует решения классических или квантовых уравнений движения для огромного числа переменных.

Макроскопический подход, который реализован в классической термодинамике, характеризует только макросостояния системы и использует для этого небольшое число переменных, например, три: температуру, объем и число частиц. Если система находится в равновесном состоянии, то ее макроскопические параметры постоянны, тогда как микроскопические параметры изменяются со временем. Это означает, что каждому макросостоянию соответствует несколько (на самом деле, бесконечно много) микросостояний.

Статистическая термодинамика устанавливает связь между этими двумя подходами. Основная идея заключается в следующем: если одному макросостоянию соответствует много микросостояний, то каждое из них вносит в макросостояние свой вклад. Тогда свойства макросостояния можно рассчитать как среднее по всем микросостояниям, т.е. суммируя их вклады с учетом статистического веса.

Классическая статистическая термодинамика

В классической механике микроскопическое состояние системы из N частиц однозначно определяется $3N$ обобщенными координатами q_1, q_2,..., q_{3N} и $3N$ обобщенными импульсами p_1, p_2, ..., p_{3N}. Этот набор пе-

ременных обозначают (p, q). Динамика системы полностью определяется *уравнениями движения Гамильтона*

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(p,q)}{\partial p_i},\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H(p,q)}{\partial q_i},\ i = 1, 2, ..., 3N, \quad \textbf{(14.1)}$$

где $H(p, q)$ – *гамильтониан* системы, который для системы из N точечных частиц массы m имеет вид

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, q_2, ..., q_{3N}) \quad \textbf{(14.2)}$$

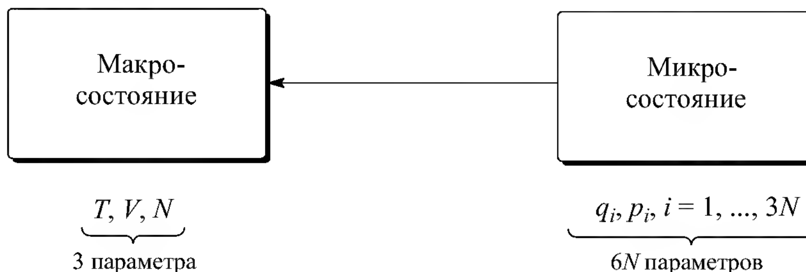
(V – потенциал взаимодействия частиц).

Микросостояние системы удобно изображать точкой в $6N$-мерном *фазовом пространстве* (Г-пространстве) (p, q). Гиперповерхность размерности ($6N$ – 1), описываемую уравнением $H(p, q) = E$, называют *энергетической поверхностью*. Объем, ограниченный энергетической поверхностью, называют *фазовым объемом* $\Gamma(E)$:

$$\Gamma(E) = \iint\limits_{H(p,q)\le E} d\Gamma, \quad \textbf{(14.3)}$$

где $d\Gamma$ – элемент объема фазового пространства: $d\Gamma = dp\, dq = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$.

С течением времени микросостояние системы изменяется: изображающая точка в соответствии с уравнениями (14.1) движется в фазовом пространстве по кривой (*фазовой траектории*), которая лежит на энергетической поверхности. При этом макросостояние, которое является состоянием равновесия, остается неизменным во времени. Состояние равновесия системы описывается небольшим числом термодинамических параметров, а микросостояние – гораздо бóльшим числом переменных ($6N$), поэтому огромное число микросостояний может соответствовать одному макросостоянию. Следовательно, для перехода между двумя уровнями описания системы необходима процедура статистического усреднения.



В *методе ячеек Больцмана* все доступное системе фазовое пространство (p, q) разбивают на ячейки, размер которых достаточно велик, чтобы в них находилось значительное число молекул, но мал по

сравнению с общим фазовым объемом. Каждое разбиение на ячейки соответствует определенному макросостоянию, а конкретное распределение молекул по этим ячейкам – микросостоянию. Пусть фазовое пространство разбито на i ячеек, а система состоит из N частиц, тогда число распределений частиц по ячейкам равно:

(14.4)
$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_i!},$$

где N_j – число частиц в j-й ячейке.

Частицы считаются различимыми. Таким образом, W – это общее число микросостояний, которое соответствует данному макросостоянию. Это число называют *термодинамической вероятностью*.

В соответствии с одним из принципов статистической физики, все микросостояния равновероятны, поэтому вероятность нахождения системы в конкретном микросостоянии равна:

(14.5)
$$p = \frac{1}{W}.$$

Основная идея статистической термодинамики состоит в том, что

- ***равновесное состояние системы имеет максимальную термодинамическую вероятность***

(см. пример 14-1).

Другой способ учета распределения по микросостояниям принадлежит Дж. Гиббсу и связан с понятием статистического ансамбля. *Ансамбль* – это бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию. Каждая система ансамбля – это одно микросостояние (одна точка в фазовом пространстве). Весь ансамбль описывается некоторым распределением в фазовом пространстве, плотность которого называется *функцией распределения* ансамбля $\rho(p, q, t)$ и определяется следующим образом: $\rho(p, q, t)\, dp\, dq$ – это вероятность того, что система ансамбля находится в элементе объема $dp\, dq$ вблизи точки (p, q) в момент времени t.

- ***Смысл функции распределения состоит в том, что она определяет статистический вес каждого микросостояния в макросостоянии.***

Функция распределения представляет собой плотность вероятности, поэтому она должна удовлетворять следующим условиям:

а) Нормировка:

(14.6)
$$\iint \rho(p,q,t)\, dpdq = 1.$$

б) Положительная определенность:

$$\rho(p, q, t) \geq 0. \quad \textbf{(14.7)}$$

Многие макроскопические свойства системы можно определить как *среднее значение* функций координат и импульсов $f(p, q)$ *по ансамблю*:

$$\langle f \rangle = \iint f(p,q)\, \rho(p,q,t)\, dpdq\,. \quad \textbf{(14.8)}$$

Например, внутренняя энергия – это среднее значение функции Гамильтона $H(p,q)$:

$$U = \iint H(p,q)\, \rho(p,q,t)\, dpdq\,. \quad \textbf{(14.9)}$$

Существование функции распределения составляет суть основного постулата классической статистической механики:

☐ ***Макроскопическое состояние системы полностью задается функцией распределения, которая удовлетворяет условиям (14.6) и (14.7).***

Зависимость от времени произвольной функции распределения описывается *уравнением Лиувилля*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}\,, \quad \textbf{(14.10)}$$

где

$$\{H, \rho\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) \quad \textbf{(14.11)}$$

– *скобки Пуассона*. Уравнение Лиувилля является следствием уравнений Гамильтона (14.1) и постоянства числа систем в ансамбле. Из уравнения (14.10) следует *теорема Лиувилля*:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0\,, \quad \textbf{(14.12)}$$

согласно которой плотность фазовых точек при их движении по фазовым траекториям остается постоянной.

Далее мы будем рассматривать только равновесные системы и равновесные ансамбли, для которых функция распределения не зависит явно от времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0\,, \quad \textbf{(14.13)}$$

то есть $\rho = \rho(p, q)$. Если гамильтониан системы не зависит явно от времени, то любая функция от гамильтониана будет удовлетворять уравнению Лиувилля:

(14.14) $$\rho(p,q) = \rho(H(p,q)).$$

Явный вид функции $\rho(H)$ определяется типом ансамбля. Различают три основных типа.

1. *Микроканонический* ансамбль описывает изолированные системы и характеризуется переменными: E (энергия), V (объем), N (число частиц). В изолированной системе все микросостояния равновероятны (*постулат равной априорной вероятности*):

(14.15) $$\rho(p,q) = \begin{cases} \text{const}, & \text{если } p \text{ и } q \text{ удовлетворяют условию: } H(p,q) = E \\ 0 & \text{для остальных } p \text{ и } q \end{cases}$$

С учетом правила нормировки (14.6) эту же функцию можно записать в виде:

(14.16) $$\rho(p,q) = \frac{1}{g(E)}\delta[E - H(p,q)],$$

где $g(E) = \dfrac{d\Gamma(E)}{dE}$ – плотность энергетических состояний, $\delta(x)$ – *дельта-функция* Дирака[1].

2. *Канонический ансамбль* описывает системы, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой. Тепловое равновесие характеризуется температурой T. Поэтому функция распределения также зависит от температуры:

(14.17) $$\rho(p,q) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{H(p,q)}{kT}\right]$$

($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$ – постоянная Больцмана). Значение константы в (14.17) определяется условием нормировки.

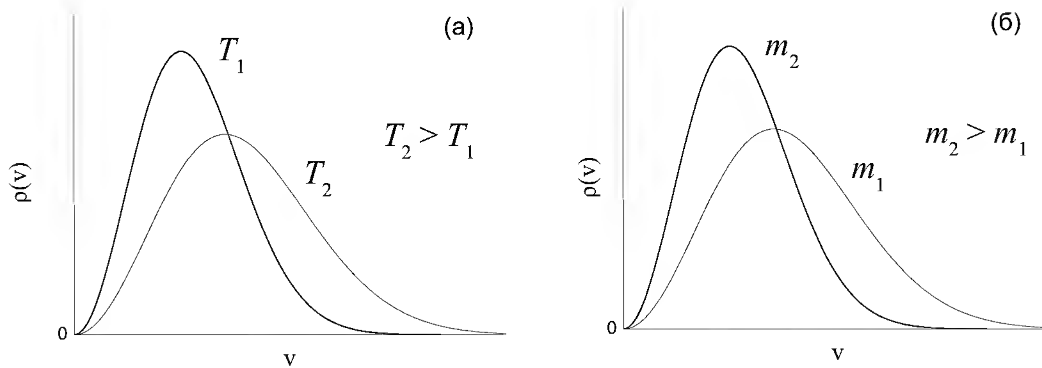
Частным случаем канонического распределения (14.17) является *распределение Максвелла* по скоростям, которое справедливо для газов:

(14.18) $$\rho(\text{v}) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \text{v}^2 \exp\left[-\frac{m\text{v}^2}{2kT}\right]$$

(m – масса молекулы газа). Выражение $\rho(\text{v})d\text{v}$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до v + dv. Графики функции $\rho(\text{v})$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рис. 14.1.

---

[1] Определение и свойства этой функции – см. в Приложении IV.



Функция распределения Максвелла по скоростям:
(*а*) *при одной и той же массе и разных температурах*;
(*б*) *при разных массах и одной и той же температуре*

Рис. 14.1

Скорость, соответствующую максимуму функции (14.18), называют наиболее вероятной скоростью молекул:

$$v_{max} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}, \qquad \textbf{(14.19)}$$

а величину

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v\rho(v)dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}. \qquad \textbf{(14.20)}$$

– средней скоростью молекул при данной температуре T.

3. *Большой канонический ансамбль* используют для описания открытых систем, находящихся в тепловом равновесии и способных обмениваться веществом с окружающей средой. Тепловое равновесие характеризуется температурой T, а равновесие по числу частиц – химическим потенциалом μ. Функция распределения зависит от температуры и химического потенциала. Явное выражение для функции распределения большого канонического ансамбля мы использовать не будем.

В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц ($\sim 10^{23}$) все три типа ансамблей эквивалентны друг другу. Например, относительные флуктуации энергии в каноническом ансамбле пропорциональны $1/\sqrt{N}$, поэтому огромное большинство систем в каноническом ансамбле имеет одну и ту же энергию (равную средней энергии), как и в микроканоническом ансамбле. Использование любого ансамбля при вычислении термодинамических свойств приводит к одним и тем же результатам, поэтому выбор того или иного подхода для описания термодинамической системы диктуется только удобством математической обработки функций распределения. В большинстве случаев наиболее удобным является канонический ансамбль.

Квантовая статистическая термодинамика

Если система имеет дискретные уровни энергии и описывается квантовомеханически, то вместо функции Гамильтона $H(p, q)$ используют оператор Гамильтона **H**, а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности ρ. Макроскопическое состояние квантовой системы полностью определяется этим оператором. При замене классической функции распределения $\rho(p, q)$ матрицей плотности ρ вместо интегрирования по фазовому пространству используют суммирование по некоторому квантовомеханическому базису:

(14.21)
$$\frac{1}{N!h^{3N}}\iint dpdq \to \sum_n .$$

Множитель перед интегралом учитывает квантовые эффекты: неразличимость частиц и принцип неопределенности, согласно которому точки в фазовом пространстве внутри ячейки объемом h соответствуют одному и тому же квантовому состоянию.

Матрица плотности любой системы обладает следующими свойствами.

а) Нормировка:

(14.22)
$$\mathrm{Tr}\,\boldsymbol{\rho} = \sum_n \langle n|\,\boldsymbol{\rho}\,|n\rangle = 1 .$$

(Tr обозначает след, т.е. сумму диагональных значений матрицы).

б) Положительная определенность:

(14.23)
$$\langle n|\boldsymbol{\rho}\,|n\rangle \ge 0 .$$

Многие макроскопические свойства квантовой системы можно определить как среднее от произведения соответствующего оператора на матрицу плотности:

(14.24)
$$\langle f\rangle = \mathrm{Tr}(\boldsymbol{\rho}\mathbf{f}) .$$

Зависимость от времени произвольной матрицы плотности описывается *уравнением фон Неймана*:

(14.25)
$$i\hbar\frac{\partial\boldsymbol{\rho}}{\partial t} = \mathbf{H}\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}\mathbf{H} .$$

Для равновесных систем матрица плотности не зависит явно от времени и является функцией гамильтониана, явный вид которой зависит от типа ансамбля. Матрица плотности канонического ансамбля:

(14.26)
$$\boldsymbol{\rho} = \mathrm{const}\cdot\exp\left[-\frac{\mathbf{H}}{kT}\right].$$

Диагональные элементы матрицы плотности равны вероятности того, что система находится в i-ом энергетическом состоянии и имеет энергию E_i:

$$\rho_i = \text{const}\cdot\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \qquad (14.27)$$

Значение константы определяется условием нормировки (14.22):

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \qquad (14.28)$$

Знаменатель этого выражения называют *суммой по состояниям* (см. § 15). Он имеет ключевое значение для статистической оценки термодинамических свойств системы. Из (14.27) и (14.28) можно найти число частиц N_i, имеющих энергию E_i:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \qquad (14.29)$$

(N – общее число частиц). Распределение (14.29) частиц в каноническом ансамбле по уровням энергии называют *распределением Больцмана* (см. пример 14-1), а числитель этого распределения – больцмановским фактором (множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i, то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \qquad (14.30)$$

(g_i – *вырожденность* энергетического состояния, то есть число уровней с одной и той же энергией E_i).

Многие макроскопические параметры системы, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой, можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Например, средняя энергия определяется как среднее по уровням энергии с учетом их статистических весов:

$$\langle E\rangle = \sum_i E_i\frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \qquad (14.31)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 14-1. Рассмотрим изолированную систему, состоящую из N одинаковых молекул в объеме V. Каждая молекула находится на одном из энергетических уровней E_i. При каком распределении молекул по уровням N_i термодинамическая вероятность будет максимальна (с учетом постоянства общей энергии E и числа частиц N)?

Решение. Пусть на i-м уровне находится N_i молекул. Термодинамическая вероятность такого распределения по уровням описывается уравнением (14.4):

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_k!}.$$

Используя формулу Стирлинга $\ln x! \sim x \ln x - x$, найдем логарифм термодинамической вероятности:

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^{k} N_i \ln N_i .$$

Максимум этой функции при дополнительных условиях

$$N = \sum_{i=1}^{k} N_i ,$$

$$E = \sum_{i=1}^{k} N_i E_i$$

находится методом неопределенных множителей Лагранжа. Функция $\ln W$ имеет максимум, а N и E – константы, поэтому их дифференциалы равны 0:

$$d \ln W = -\sum_{i=1}^{k} \left(\ln N_i + 1\right) dN_i = 0 ,$$

$$dN = \sum_{i=1}^{k} dN_i = 0 ,$$

$$dE = \sum_{i=1}^{k} E_i \, dN_i = 0 .$$

Для того, чтобы учесть условия постоянства энергии и числа частиц, умножим второе и третье уравнения на неопределенные множители α и β и вычтем первое уравнение:

$$\sum_{i=1}^{k} \left(\ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i\right) dN_i = 0 .$$

Теперь дифференциалы dN_i – независимые величины, поэтому коэффициент при каждом из них должен быть равен 0:

$$\ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i = 0,$$

$$N_i = \frac{1}{\exp(1 + \alpha + \beta E_i)}.$$

Подставляя это выражение в условие постоянства числа частиц, исключаем коэффициент α:

$$N_i = N \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{i=1}^{k} \exp(-\beta E_i)}.$$

Данная формула решает поставленную задачу. Физический смысл параметра β можно определить, воспользовавшись соотношениями между термодинамической вероятностью и энтропией (см. § 15). Этот параметр описывает тепловое равновесие и пропорционален обратной температуре:

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

С учетом этого соотношения полученное распределение по уровням энергии совпадает с распределением Больцмана (14.29) для канонического ансамбля. Таким образом, распределение Больцмана – наиболее вероятное распределение частиц по энергиям.

Ответ. Распределение Больцмана.

Пример 14-2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см$^{-1}$. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250 °С?

Решение. Надо применить распределение Больцмана, а для перевода спектроскопической единицы энергии см$^{-1}$ в Дж использовать множитель hc ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см·с$^{-1}$):

$$300 \text{ см}^{-1} = 300 \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5.97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5.97 \cdot 10^{-21}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5.97 \cdot 10^{-21}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)} = 0.304.$$

Ответ. 0.304.

Пример 14-3. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E. При какой температуре:

а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне,

б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях,

в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение. Для расчета числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана (14.29):

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}.$$

а) $N_0 / N = 1$; $\exp(-E/kT) = 0$; $T = 0$. При понижении температуры молекулы накапливаются на нижнем уровне.

б) $N_0 / N = 1/2$; $\exp(-E/kT) = 1/3$; $T = E / [k \ln 3]$.

в) $N_0 / N = 1/4$; $\exp(-E/kT) = 1$; $T = \infty$. При высоких температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, т.к. все больцмановские множители практически одинаковы и равны 1.

Ответ. а) $T = 0$; б) $T = E / [k \ln 3]$; в) $T = \infty$.

Пример 14-4. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 и 2800 см$^{-1}$. Нижний уровень невырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см$^{-1}$) и заселенность нижнего уровня при температуре 1900 К. Значение постоянной $hc/k = 1.44$ см·К.

Решение. Используя распределение Больцмана, рассчитаем заселенности электронных уровней, т.е. относительные количества молекул на этих уровнях:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3\exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{1}{1 + 3\exp\left(-\frac{1.44 \cdot 1500}{1900}\right) + 5\exp\left(-\frac{1.44 \cdot 2800}{1900}\right)} = \frac{1}{2.56} = 0.390$$

(множитель hc использован для перевода см$^{-1}$ в Дж);

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3\exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right)}{1 + 3\exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \frac{3\exp\left(-\frac{1.44 \cdot 1500}{1900}\right)}{2.56} = 0.376,$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{5\exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)}{1 + 3\exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \frac{5\exp\left(-\frac{1.44 \cdot 2800}{1900}\right)}{2.56} = 0.234.$$

Среднюю электронную энергию можно найти, сложив энергии отдельных уровней, умноженные на заселенности этих уровней:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^{2} E_i \frac{N_i}{N} = 0 \cdot 0.390 + 1500 \cdot 0.376 + 2800 \cdot 0.234 = 1219 \text{ см}^{-1}.$$

Ответ. 1219 см$^{-1}$; 39.0%.

Пример 14-5. При нагревании любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других – уменьшается. Используя распределение Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселенность увеличивалась с ростом температуры.

Решение. Заселенность – доля молекул, находящихся на определенном энергетическом уровне. По условию, производная от этой величины по температуре должна быть положительна:

$$\frac{d(N_i/N)}{dT} > 0$$

В данном случае оказывается удобнее считать производную не самой заселенности, а ее логарифма (если функция – возрастающая, то ее логарифм тоже возрастает). Из распределения (14.29) следует:

$$\ln\left(\frac{N_i}{N}\right) = -\frac{E_i}{kT} - \ln\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

$$\frac{d\ln(N_i/N)}{dT} = \frac{E_i}{kT^2} - \frac{1}{kT^2}\frac{\sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \frac{E_i - \langle E \rangle}{kT^2} > 0.$$

Во второй строчке мы использовали определение средней энергии (14.31). Таким образом, заселенность возрастает с ростом температуры для всех уровней, превышающих среднюю энергию системы.

Ответ. $E_i > \langle E \rangle$.

ЗАДАЧИ

14-1. Найдите наиболее вероятное распределение 6 молекул по 3 ячейкам и рассчитайте термодинамическую вероятность этого распределения.

14-2. Рассчитайте фазовый объем для идеального газа, состоящего из N частиц с массой m. Гамильтониан системы: $H(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^{\,2}}{2m}$.

14-3. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см$^{-1}$. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25 °C?

14-4. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см$^{-1}$. При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем?

14-5. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E. Найдите среднюю энергию молекул:

а) при очень низких температурах,

б) при очень высоких температурах.

14-6. В некоторой молекуле есть два электронных уровня энергии, отстоящие друг от друга на 1000 см$^{-1}$. Нижний уровень невырожден, верхний – трехкратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см$^{-1}$) при температуре 1200 К. Значение постоянной hc/k = 1.44 см·К.

14-7. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и 1700 см$^{-1}$. Нижний уровень невырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см$^{-1}$) и заселенность нижнего уровня при температуре 1300 К. Значение постоянной hc/k = 1.44 см·К.

14-8. Вычислите вероятность нахождения атомарной серы в основном и первом возбужденном электронном состояниях при 1000 К с использованием следующих данных:

Электронный терм	Энергия (см$^{-1}$)	Статистический вес
$^3P_2$	0	5
$^3P_1$	396.1	3
$^3P_0$	573.7	1
$^1D_2$	9238.6	5

14-9. Вычислите среднее значение электронной энергии атомарной серы при температуре 1000 К с использованием данных предыдущей задачи.

14-10. Молекула может находиться на трех энергетических уровнях: невырожденном, трехкратно вырожденном и пятикратно вырожденном. При некоторой температуре T на всех трех уровнях находится одинаковое число молекул. Рассчитайте энергии этих уровней (энергия основного состояния принимается равной 0).

14-11. В равновесной смеси α- и β-глюкозы содержание β-аномера равно 64% при температуре 25 °C. Оцените разность энергий между этими изомерами.

14-12. При охлаждении любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя распределение Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселенность увеличивалась с уменьшением температуры.

14-13. Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул углекислого газа при температуре 300 К.

14-14. Рассчитайте среднюю скорость атомов гелия при нормальных условиях.

14-15. При какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна 500 $м{\cdot}с^{-1}$?

14-16. При некоторых условиях средняя скорость молекул кислорода равна 400 $м{\cdot}с^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул водорода при этих же условиях?

14-17. При температуре 25 °С средняя скорость молекул некоторого газа равна 274 $м{\cdot}с^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул этого газа при температуре 250 °С?

14-18. Какова доля молекул массой m, имеющих скорость выше средней при температуре T? Зависит ли эта доля от массы молекул и температуры?

14-19. Пользуясь распределением Максвелла, рассчитайте среднюю кинетическую энергию движения молекул массой m при температуре T. Равна ли эта энергия кинетической энергии при средней скорости?

§ 15. Сумма по состояниям и статистический интеграл

Согласно основному постулату статистической механики, должна существовать связь между функцией распределения равновесной системы и ее термодинамическими свойствами. Эта связь нагляднее всего проявляется в методе ячеек Больцмана. Равновесное состояние имеет максимальную термодинамическую вероятность; в то же время, согласно II закону, оно характеризуется максимальной энтропией, следовательно энтропия – возрастающая функция термодинамической вероятности:

$$S = f(W). \tag{15.1}$$

Для определения явного вида этой функции рассмотрим равновесную систему, состоящую из двух независимых подсистем. Общая термодинамическая вероятность равна произведению вероятностей, а общая энтропия – сумме энтропий отдельных подсистем:

$$W = W_1 \cdot W_2, \qquad S = S_1 + S_2. \tag{15.2}$$

отсюда следует, что энтропия пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности:

(15.3) $$S = k \cdot \ln W.$$

Это соотношение называют *формулой Больцмана*. Значение коэффициента k можно найти, рассмотрев изотермическое расширение идеального газа. Термодинамическая вероятность системы, состоящей из N молекул газа в объеме V, пропорциональна N-й степени объема:

(15.4) $$W \sim V^N.$$

При расширении газа от объема V_1 до объема V_2 изменение энтропии составит:

(15.5) $$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln\left(V_2^{\,N}\right) - k \ln\left(V_1^{\,N}\right) = Nk \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

С другой стороны, из второго закона термодинамики следует, что при расширении одного моля идеального газа изменение энтропии:

(15.6) $$\Delta S = R \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнивая (15.5) и (15.6), находим:

(15.7) $$k = \frac{R}{N_A}.$$

Коэффициент пропорциональности в формуле (15.3) – *постоянная Больцмана*.

Формула Больцмана позволяет объяснить существование *остаточной энтропии* (см. § 4) у некоторых веществ. В идеальном кристалле термодинамическая вероятность при температуре, близкой к абсолютному нулю, равна $W = 1$, поэтому такой кристалл имеет нулевую энтропию. Некоторые вещества, например CO или H_2O, при любой температуре имеют термодинамическую вероятность $W > 1$ за счет того, что молекулы в кристалле могут иметь разные направления ориентации, поэтому энтропия таких веществ отличается от 0 даже вблизи абсолютного нуля[1].

В классическом микроканоническом ансамбле энтропия определяется через фазовый объем $\Gamma(E)$ по формуле, аналогичной формуле Больцмана:

(15.8) $$S(E) = k \cdot \ln \Gamma(E),$$

где k – постоянная Больцмана.

Можно доказать, что логарифм фазового объема обладает такими же свойствами, что и энтропия: он является экстенсивной величиной и

[1] Остаточная энтропия CO составляет 5.0 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, H_2O – 3.4 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

имеет максимальное значение при равновесии. Аналогичным образом энтропию определяют через плотность энергетических состояний $g(E)$, которая представляет собой нормировочный множитель функции распределения (14.16) микроканонического ансамбля:

$$S(E) = k \cdot \ln g(E). \quad \textbf{(15.9)}$$

В статистической механике доказывается, что выражения (15.8) и (15.9) отличаются друг от друга на малую величину порядка $k \ln N$. Определив энтропию как функцию энергии, можно рассчитать температуру:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T(E)} \quad \textbf{(15.10)}$$

и вывести калорическое уравнение состояния $E = E(T, V, N)$.

В квантовом микроканоническом ансамбле энтропию также определяют через плотность состояний, которую рассчитывают непосредственно по энергетическому спектру системы.

Термодинамические свойства закрытых систем удобнее всего находить с помощью канонического ансамбля. Функции распределения – классическая (14.17) и квантовая (14.27) – позволяют рассчитать средние значения любых физических величин. Ключевую роль в этих расчетах играют нормировочные множители функций распределения – *сумма по состояниям* и *статистический интеграл*.

Сумма по состояниям (синоним – *статистическая сумма*) – это нормировочный множитель квантовой функции распределения канонического ансамбля. Если известны уровни энергии системы E_i и их статистические веса (вырожденность) g_i, то сумма по состояниям имеет вид:

$$Z(T,V,N) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad \textbf{(15.11)}$$

где T – температура, V – объем системы, N – число частиц.

Название «сумма по состояниям» отражает тот факт, что функция $Z(T,V,N)$ представляет собой сумму больцмановских множителей для каждого из уровней энергии.

Нормировочный множитель классической функции распределения (14.17) называют статистическим интегралом. Он представляет собой объем фазового пространства, занимаемый каноническим ансамблем, и равен

$$\int \exp\left[-\frac{H(p,q)}{kT}\right] dpdq, \quad \textbf{(15.12)}$$

где интеграл берется по координатам и импульсам всех N частиц. Фазовый интеграл имеет кратность $6N$ и размерность (координата·импульс)^{3N}. С помощью фазового интеграла можно определить классическую сумму по состояниям, если воспользоваться формулой (14.21), устанавливаю-

щей связь между классической и квантовой статистической механикой. Классическая сумма по состояниям, выраженная через статистический интеграл, имеет вид:

(15.13)
$$Z(T,V,N)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int\exp\left[-\frac{H(p,q)}{kT}\right]dpdq\,.$$

Здесь h – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Статистическая сумма (15.13) безразмерна. Для большинства макроскопических систем классическая и квантовая суммы по состояниям практически совпадают.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом,

☐ ***Основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.***

Свойства суммы по состояниям

Все нижеперечисленные свойства вытекают из определения (15.11).

1. Сумма по состояниям – безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: $Z = Z(T,V,N)$. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: $E_i = E_i(V,N)$.

2. Сумма по состояниям – не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора уровня отсчета энергии. Если его сдвинуть, т.е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: $E_i \to E_i + \varepsilon$, то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

(15.14)
$$Z\to\ Z\cdot\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Обычно за уровень отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, U_0.

3. При $T \to 0$ все больцмановские множители стремятся к 0 за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

(15.15)
$$\lim_{T\to 0}Z(T)=g_0\,.$$

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией ($E \le kT$).

4. При $T \to \infty$ все экспоненты, входящие в определение (15.11), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме статистических весов всех уровней:

$$\lim_{T\to\infty} Z(T) = \sum_i g_i , \tag{15.16}$$

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям -- ядерные спины в кристаллах LiF, находящихся во внешнем магнитном поле.

5. Сумма по состояниям – монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная $(\partial Z/\partial T)_{V,N}$, рассчитанная из определения (15.11), положительна при любых температурах.

6. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: $E_i = E_{i1} + E_{i2}$, то сумма по состояниям разбивается на сомножители (факторизуется): $Z = Z_1 \cdot Z_2$, где функции Z_1 и Z_2 определены выражением (15.11), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы.

Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

Внутренняя энергия термодинамической системы равна средней энергии по всем уровням с учетом их заселенности:

$$U - U_0 = \langle E \rangle = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} , \tag{15.17}$$

где U_0 -- энергия при абсолютном нуле $T = 0$.

Правую часть этого определения можно представить как производную от суммы по состояниям (15.11):

$$\frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial(-1/kT)}\right)_V}{Z} , \tag{15.18}$$

откуда

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V . \tag{15.19}$$

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема. Дифференцируя (15.19) по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

(15.20) $$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V .$$

Энергия Гельмгольца связана с внутренней энергией уравнением Гиббса–Гельмгольца:

(15.21) $$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} .$$

Подставляя в это уравнение выражение (15.19) и выполняя интегрирование, получаем формулу, связывающую сумму по состояниям и энергию Гельмгольца:

(15.22) $$F - U_0 = -kT \ln Z ,$$

где U_0 – постоянная интегрирования, равная энергии при абсолютном нуле.

Дифференцируя функцию F по температуре и объему, находим энтропию и давление:

(15.23) $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T} ,$$

(15.24) $$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T .$$

Последнее соотношение есть не что иное, как термическое уравнение состояния, т.е. зависимость давления от объема и температуры.

Интересный результат получается при попытке представить энтропию в виде среднего значения по каноническому ансамблю подобно тому, как это сделано для внутренней энергии в (15.17). Обозначим вероятность нахождения частицы на i-м уровне через p_i, тогда из распределения Больцмана (14.29) и определения статистической суммы (15.11) следует:

(15.25) $$-\ln p_i = \frac{E_i}{kT} + \ln Z .$$

Усредним это тождество по всем уровням, то есть умножим его на p_i и просуммируем с учетом $\sum_i p_i = 1$:

(15.26) $$-\sum_i p_i \ln p_i = \frac{U - U_0}{kT} + \ln Z .$$

Правая часть данного тождества – это энтропия (15.23), выраженная в единицах k. Таким образом, энтропия канонического ансамбля – это взятое с обратным знаком среднее значение от логарифма заселенности уровней:

$$S = -k\langle \ln p\rangle = -k\sum_i p_i \ln p_i \,. \quad \textbf{(15.27)}$$

Таким образом, энтропию можно выразить не только через термодинамическую, но и статистическую вероятность. Выражение (15.27) имеет довольно общий характер: оно применимо не только к каноническому, но и к микроканоническому ансамблю. В самом деле, если учесть принцип равной вероятности микросостояний и подставить вероятности (14.5) в (15.27), получится формула Больцмана (15.3).

Пользуясь соотношениями (15.19) – (15.24), можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость C_p, энтальпию H и энергию Гиббса G. Интересно, что все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а ее логарифмом.

Термодинамические свойства систем с переменным числом частиц находят с помощью *большой статистической суммы* Θ для большого канонического ансамбля, которая представляет собой производящую функцию для канонических сумм по состояниям Z_N систем с фиксированным числом частиц N:

$$\Theta(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) Z_N(T,V)\,, \quad \textbf{(15.28)}$$

где μ – химический потенциал, а каноническая сумма по состояниям Z_N для системы из N частиц имеет вид (15.11) или (15.13).

Большая каноническая сумма связана с термодинамическими функциями большого канонического ансамбля соотношением:

$$pV = kT \ln \Theta(T,V,\mu)\,. \quad \textbf{(15.29)}$$

Это соотношение используют для вывода уравнений состояний идеальных газов, подчиняющихся квантовой статистике Ферми или Бозе.

Далее мы рассмотрим две системы, в которых сумма по состояниям рассчитывается точно или с хорошим приближением, – идеальные и реальные газы.

Молекулярная сумма по состояниям идеальных газов

Многие свойства суммы по состояниям можно рассмотреть на примере важного частного случая термодинамической системы – *идеального газа*. Энергия идеального газа складывается из энергий отдельных молекул, поэтому общая сумма по состояниям идеального газа, состоя-

щего из N одинаковых частиц, выражается через произведение сумм по состояниям одной частицы Q:

(15.30)
$$Z_{\text{ид}} = \frac{Q^N}{N!},$$

где множитель $1/N!$ учитывает квантовый принцип неразличимости частиц.

Энергия молекулы идеального газа складывается из поступательной и внутренней энергии:

(15.31)
$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{внутр}}.$$

В свою очередь, внутреннюю энергию молекулы в хорошем приближении можно представить как сумму ядерной, электронной, колебательной и вращательной энергии:

(15.32)
$$E_{\text{внутр}} = E_{\text{яд}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}},$$

поэтому молекулярная сумма по состояниям факторизуется, то есть представляется в виде произведения сумм по состояниям, соответствующих отдельным видам движения:

(15.33)
$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{яд}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{вращ}}.$$

Энергии, соответствующие различным внутренним видам движения, заметно отличаются друг от друга по порядку величины. В табл. 15.1 приведены типичные значения энергии переходов между соседними уровнями и указан диапазон электромагнитного излучения, соответствующий этим переходам[1]. Более подробная классификация различных видов электромагнитного излучения содержится в табл. П-14 в Приложении III.

Таблица 15.11 **Свойства различных видов внутренней энергии**

Вид энергии	Ядерная	Электронная	Колебательная	Вращательная
Энергия перехода, см$^{-1}$	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^4 \div 10^5$	$\sim 10^3 \div 10^4$	$\sim 10^0 \div 10^1$
Длина волны	$\sim 10^{-3}$ нм	$\sim 10^2 \div 10^3$ нм	$\sim 10^3 \div 10^4$ нм	$10^0 \div 10^1$ мм
Диапазон излучения	γ-излучение	УФ, видимое	ИК	микроволновое

Рассмотрим способы расчета отдельных сумм по состояниям.

а) Поступательную сумму по состояниям рассчитывают в классическом приближении по формуле (15.13) с функцией Гамильтона $H(p,q) = p^2 / 2m$ (m – масса молекулы). Интегрирование по трем координатам и трем проекциям импульса производится раздельно и дает:

[1] Длина волны перехода λ (см) связана с разностью энергий уровней ΔE (см$^{-1}$) соотношением: $\lambda = 1 / \Delta E$.

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V, \qquad (15.34)$$

где V – объем, в котором движется молекула.

б) Внутренние суммы по состояниям рассчитывают с использованием квантового определения (15.11). Значительный вклад в сумму (15.11) вносят только те уровни энергии, для которых $E_i \le kT$. Если энергия измеряется в см$^{-1}$, это условие приобретает вид: $hcE_i \le kT$, где $c = 3\cdot10^{10}$ см·с$^{-1}$ – скорость света. Подставляя в это неравенство значения постоянных Планка и Больцмана, находим:

$$E_i\,(\text{см}^{-1}) < T\,(\text{К}). \qquad (15.35)$$

Только такие уровни энергии необходимо учитывать в сумме по состояниям, вкладом от остальных уровней обычно пренебрегают. Если теперь обратиться к табл. 15.1, то можно увидеть, какие именно температуры нужны для возбуждения отдельных видов движения. При комнатной температуре из внутренних видов движения большинства молекул надо учитывать только вращательное.

в) Вращательная сумма по состояниям зависит от симметрии молекулы. В простейшем случае, в модели *жесткого ротатора*, которая описывает линейные молекулы с постоянными межъядерными расстояниями, уровни энергии зависят только от вращательного квантового числа J:

$$E_J = hcBJ(J+1), \qquad (15.36)$$

где B – *вращательная постоянная* (размерность – см$^{-1}$), которая определяется моментом инерции I молекулы:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}. \qquad (15.37)$$

Каждый вращательный уровень имеет статистический вес $g_J = 2J + 1$. Если ввести *эффективную вращательную температуру*

$$T_{\text{вращ}} = \frac{hcB}{k} = 1.44B\ (\text{см}^{-1}), \qquad (15.38)$$

то вращательная сумма по состояниям приобретает вид:

$$Q_{\text{вращ}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\frac{T_{\text{вращ}}}{T}J(J+1)\right] \qquad (15.39)$$

При не очень низких температурах ($T \gg T_{\text{вращ}}$) суммирование в (15.39) можно заменить интегрированием по J, что дает:

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{T}{T_{\text{вращ}}} = \frac{kT}{hcB}. \qquad (15.40)$$

Для симметричных молекул это значение надо поделить на число симметрии (для двухатомных гомоядерных молекул оно равно 2), так как не все вращательные уровни энергии доступны.

При низких температурах ($T \le T_{\text{вращ}}$) вращательную сумму по состояниям находят суммированием по нескольким низшим значениям J.

г) Простейшая модель, описывающая колебания ядер, – *гармонический осциллятор*. Уровни энергии в этой модели линейно зависят от колебательного квантового числа:

(15.41)
$$E_n = hc\omega n,$$

где ω – частота колебаний (в см$^{-1}$); энергия состояния с $n = 0$ принята за точку отсчета. Колебательные уровни энергии невырождены, статистический вес равен 1. Если определить *эффективную колебательную температуру* для данного колебания:

(15.42)
$$T_{\text{кол}} = \frac{hc\omega}{k} = 1.44\omega\ (\text{см}^{-1}),$$

то сумма по состояниям гармонического осциллятора с частотой ω приобретает вид:

(15.43)
$$Q_\omega = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{T_{\text{кол}}}{T} n\right) = \left(1 - \exp\left[-\frac{T_{\text{кол}}}{T}\right]\right)^{-1}.$$

Эта сумма заметно отличается от 1 только тогда, когда дробь в показателе экспоненты меньше 1, т.е. для температур $T > T_{\text{кол}}$. При высоких температурах, когда $T_{\text{кол}}/T << 1$, колебательная сумма по состояниям прямо пропорциональна T:

(15.44)
$$Q_\omega \xrightarrow{T >> T_{\text{кол}}} \frac{T}{T_{\text{кол}}}.$$

Если же температура ниже эффективной колебательной температуры, то сумма по состояниям почти равна 1, в таких случаях говорят, что «колебание заморожено».

В молекуле, состоящей из n атомов, происходит $3n - 6$ (в линейной молекуле $3n - 5$) разных колебаний, каждое со своей частотой ω_i, поэтому колебательная сумма по состояниям молекулы равна произведению сумм по состояниям для каждого из этих колебаний:

(15.45)
$$Q_{\text{кол}} = \prod_i \left(1 - \exp\left[-\frac{T_{\text{кол},i}}{T}\right]\right)^{-1}.$$

д) Электронные и ядерные уровни энергии в молекуле обычно отстоят очень далеко друг от друга (см. табл. 15.1), и при не слишком высоких температурах вклад в соответствующую сумму по состояниям вносит только основной уровень, энергия которого принимается равной 0. Элек-

тронная и ядерная суммы по состояниям равны статистическим весам нижнего электронного и ядерного уровня, соответственно:

$$Q_{эл} = g_{эл}, \qquad Q_{яд} = g_{яд}. \tag{15.46}$$

Молекулярные суммы по состояниям для отдельных видов движения можно использовать для расчета абсолютных и относительных заселенностей энергетических уровней по распределению Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q}. \tag{15.47}$$

Сумма по состояниям реальных газов

Формулы (15.17) – (15.24), выражающие связь между термодинамикой и статистической механикой, справедливы для любых термодинамических систем. Формула (15.13) для статистической суммы справедлива только для классических систем, в которых квантовые эффекты несущественны. Многие такие системы (например, газы и жидкости) описываются функцией Гамильтона вида

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1,...,q_N), \tag{15.48}$$

где m – масса частиц, V – потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом.

В гамильтониане (15.48) координаты и импульсы разделены, поэтому интегрирование по ним можно провести независимо. Подставляя (15.48) в определение (15.13) и вычисляя интегралы по N импульсам, полную статистическую сумму реального газа или жидкости можно представить в виде:

$$Z = \frac{(Q_{пост}/V)^N}{N!} \int \exp\left[-\frac{V(q_1,...,q_N)}{kT}\right] d^{3N}q, \tag{15.49}$$

где $Q_{пост}$ – поступательная сумма по состояниям одной частицы (15.34), V – объем.

Интеграл по координатам в (15.49) называют *конфигурационным интегралом*:

$$Z_{конф} = \int \exp\left[-\frac{V(q_1,...,q_N)}{kT}\right] d^{3N}q. \tag{15.50}$$

Именно он определяет зависимость статистической суммы от объема и содержит в себе описание всех отклонений системы от идеального

поведения. Давление системы определяется *только* конфигурационным интегралом:

(15.51)
$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V}\right)_T.$$

Точный теоретический расчет статистической суммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (15.48) – задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической теории. Тем не менее, можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму (15.49) и конфигурационный интеграл (15.50) для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул.

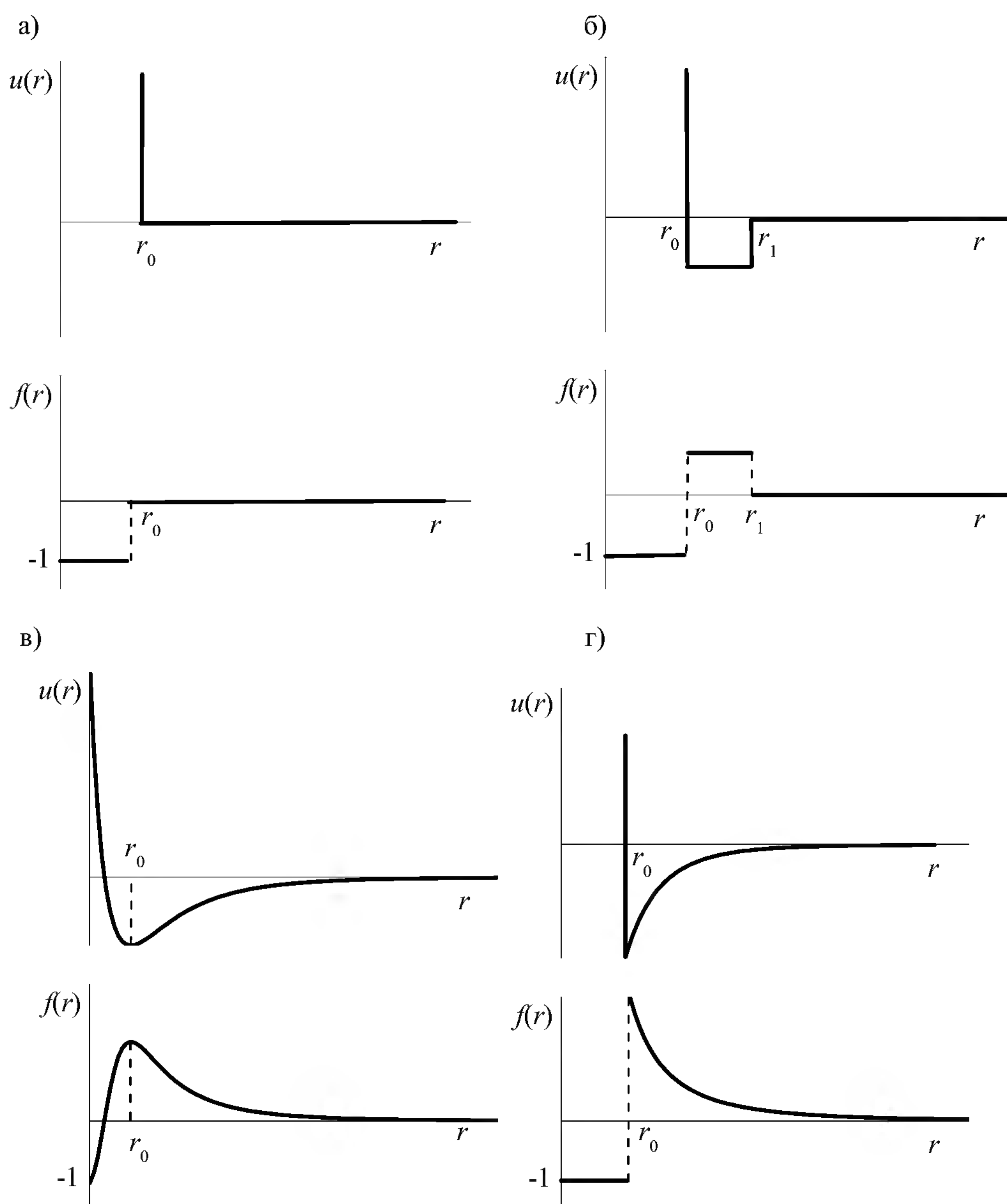
Главное из этих приближений состоит в том, что общая потенциальная энергия взаимодействия частиц может быть представлена в виде суммы *парных потенциалов*, каждый из которых зависит только от расстояния между двумя частицами $r_{ij} = |q_i - q_j|$:

(15.52)
$$V(q_1,...,q_N) = \sum_{i>j}^{N}\sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}).$$

Для того, чтобы конфигурационный интеграл с потенциалом (15.52) сходился, необходимо, чтобы парный потенциал при больших расстояниях стремился к нулю быстрее, чем r^{-3}. Фактически это означает, что существует некоторая конечная область действия межмолекулярного потенциала, за пределами которой потенциал можно считать равным 0. Это – довольно мягкое требование, которое удовлетворяется для большинства реальных газов. Некоторые модельные парные потенциалы, которые используются при расчете свойств реальных газов, перечислены в табл. 15.2 и изображены на рис. 15.1.

Таблица 15.2 **Наиболее распространенные межмолекулярные потенциалы**

Название	Формула
Потенциал твердых сфер	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \le r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$
Потенциал прямоугольной ямы	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \le r_0 \\ -u_0, & r_0 < r < r_1 \\ 0, & r \ge r_1 \end{cases}$
Потенциал Леннард-Джонса	$u(r) = u_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right)$
Потенциал Сазерленда	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -cr^{-m}, & r \ge r_0 \end{cases}$
exp – 6 потенциал	$u(r) = b\exp(-ar) - cr^{-6}$



Межмолекулярные потенциалы и соответствующие им функции Майера: а) потенциал твердых сфер; б) прямоугольная яма; в) потенциал Леннард-Джонса; г) потенциал Сазерленда ($m = 6$)

Рис. 15.1

При подстановке аддитивного потенциала (15.52) в конфигурационный интеграл (15.50) экспонента под знаком интеграла превращается в произведение, содержащее $N \cdot (N-1)/2$ сомножителей:

$$\exp\left[-\frac{V(q_1,...,q_N)}{kT}\right] = \prod_{N \ge i > j \ge 1} \exp\left[-\frac{u(r_{ij})}{kT}\right]. \qquad \textbf{(15.53)}$$

При больших r каждый сомножитель стремится к 1, поэтому довольно удобно выделить единицу из экспоненты и определить *функцию Майера*[1] следующим образом:

(15.54)
$$f(r_{ij}) = f_{ij} = \exp\left[-\frac{u(r_{ij})}{kT}\right] - 1 .$$

При малых r потенциал стремится к бесконечности, а функция Майера к –1; при больших r и потенциал, и функция Майера довольно быстро стремятся к нулю. На рис. 15.1 изображены функции Майера для некоторых межмолекулярных потенциалов.

Подставляя определение (15.54) и разложение (15.53) в определение конфигурационного интеграла, находим:

(15.55)
$$Z_{\text{конф}} = \int \prod_{N \ge i > j \ge 1} \left(1 + f_{ij}\right) d^{3N}q = \int \left(1 + \sum_{N \ge i > j \ge 1} f_{ij} + \sum\sum f_{ij} f_{i'j'} + \ldots\right) d^{3N}q .$$

Скобка под знаком интеграла содержит $2^{N(N-1)/2}$ слагаемых, каждое из которых представляет собой либо функцию Майера для двух конкретных частиц, либо произведение нескольких (вплоть до N) таких функций.

Введем еще одно, довольно грубое приближение, которое справедливо только для сильно разреженных газов, а именно: в интеграле (15.55) пренебрежем всеми произведениями функций Майера:

(15.56)
$$Z_{\text{конф}} \approx \int \left(1 + \sum_{N \ge i > j \ge 1} f_{ij}\right) d^{3N}q .$$

Это приближение означает, что в конфигурационном интеграле мы учитываем только те конфигурации, при которых две частицы находятся рядом, а остальные удалены друг от друга на значительные расстояния. Это соответствует состоянию сильно разреженного газа.

Интеграл в (15.56) разбивается на сумму интегралов. Интеграл от 1 по координатам всех частиц равен V^N. Каждая функция Майера f_{ij} зависит от координат только двух частиц: i-й и j-й. Интеграл по координатам оставшихся $(N-2)$ частиц дает множитель V^{N-2}. В оставшемся интеграле по $d^3q_i d^3q_j$ можно перейти к сферическим координатам. В результате получим:

(15.57)
$$\int f_{ij}\, d^{3N}q = V^{N-2} \int f\left(q_i - q_j\right) d^3q_i d^3q_j = V^{N-1} \int 4\pi r^2 f(r)\, dr = V^{N-1}\beta$$

[1] Эту функцию ввел Г. Урселл, а Дж. Майер и М. Гепперт-Майер использовали ее для построения общей статистической теории реальных газов. Иногда эту функцию называют функцией Урселла-Майера.

(последний интеграл обозначен буквой β). Таким образом, интегралы от индивидуальных функций Майера не зависят от номеров частиц (i и j). Число таких интегралов равно числу пар частиц, то есть $N(N-1)/2 \approx$ $\approx N^2/2$, поэтому конфигурационный интеграл (15.56) равен

$$Z_{\text{конф}} = V^N + V^{N-1}\frac{\beta N^2}{2} = V^N\left(1+\frac{\beta N^2}{2V}\right). \tag{15.58}$$

Все термодинамические функции зависят от логарифма сумм по состояниям. При логарифмировании (15.58) делается предположение о том, что $\beta N^2/2V \ll 1$ и, следовательно, $\ln\left(1+\frac{\beta N^2}{2V}\right) \approx \frac{\beta N^2}{2V}$:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N\ln V + \frac{\beta N^2}{2V}, \tag{15.59}$$

где параметр β определяется через межмолекулярный потенциал $u(r)$:

$$\beta = 4\pi\int_0^\infty r^2\left[1-\exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right]dr. \tag{15.60}$$

Для плотных газов, в которых учитываются всевозможные конфигурации, сложный расчет конфигурационного интеграла в приближении парных потенциалов приводит к выражению:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N\left(\ln V + \frac{\beta N}{2V} + \sum_{k=2}^{N-1}\frac{\beta_k}{k+1}\left(\frac{N}{V}\right)^k\right), \tag{15.61}$$

где параметры β_k, называемые групповыми интегралами, описывают конфигурации, в которых образуются группы из $(k+1)$ частиц.

В этих расчетах не рассматривалась внутренняя структура молекул реальных газов. Учет внутренних степеней свободы реальных газов осуществляется точно так же, как и для идеальных, по формулам (15.32), (15.36) – (15.47).

ПРИМЕРЫ

Пример 15-1. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E. Найдите молекулярную сумму по состояниям и рассчитайте зависимость мольной внутренней энергии от температуры.

Решение. Молекулярная сумма по состояниям находится по определению:

$$Q = 1 + 3\exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Общая сумма по состояниям связана с молекулярной соотношением (15.30). Для расчета мольной внутренней энергии нужна не сама сумма, а ее логарифм:

$$\ln Z = \ln\left(\frac{Q^N}{N!}\right) = N\ln Q - \ln(N!) = N\ln\left(1+3\exp\left[-\frac{E}{kT}\right]\right) - \ln(N!)\,.$$

Дифференцируя это выражение по температуре и используя формулу (15.19), находим:

$$U(T) = U_0 + \frac{N_A E}{1+\frac{1}{3}\exp\left(\frac{E}{kT}\right)}$$

(N_A – постоянная Авогадро).

Пример 15-2. Сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц равна:

$$Z(T,V,N) = \mathrm{const}\cdot T^{3N/2}\cdot V^N\,.$$

Найдите внутреннюю энергию, энтропию и уравнение состояния этой системы.

Решение. Найдем логарифм суммы по состояниям:

$$\ln Z = \mathrm{const}' + \frac{3N}{2}\ln T + N\ln V$$

и воспользуемся формулами (15.19), (15.23) и (15.24):

$$U - U_0 = kT^2\,\frac{3N}{2}\left(\frac{\partial \ln T}{\partial T}\right)_V = \frac{3NkT}{2},$$

$$S = k\left(\mathrm{const}' + \frac{3N}{2}\ln T + N\ln V\right) + \frac{3Nk}{2} = S_0 + \frac{3Nk}{2}\ln T + Nk\ln V\,,$$

где S_0 не зависит от T и V.

$$p = kTN\left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}\,.$$

Данная система – идеальный газ.

Пример 15-3. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, E, E, $2E$, другая – из двухуровневых частиц с энергиями 0 и E. При некоторой температуре T внутренняя энергия и энтропия первой системы равны U_1 и S_1, соответственно.

а) Напишите выражения для молекулярных сумм по состояниям в первой и второй системах. Найдите среднюю энергию первой системы при очень высокой температуре.

б) Найдите внутреннюю энергию и энтропию второй системы при температуре T.

Решение. Молекулярные суммы по состояниям первой и второй систем:

$$Q_1 = 1 + 2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E}{kT}\right),$$

$$Q_2 = 1 + \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

При очень высокой температуре все уровни энергии будут иметь одинаковую заселенность и поэтому средняя энергия первой системы будет равна среднему арифметическому от всех энергий:

$$\bar{E} = \frac{0 + E + E + 2E}{4} = E.$$

б) Для расчета термодинамических функций второй системы достаточно заметить, что первая молекулярная сумма по состояниям равна квадрату второй: $Q_1 = Q_2^2$, поэтому

$$\ln Q_1 = 2\ln Q_2$$

и все термодинамические функции второй системы будут в два раза меньше, чем для первой системы:

$$U_2 = U_1 / 2, \qquad S_2 = S_1 / 2.$$

Пример 15-4. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при нормальных условиях, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 K и давлении 101.3 кПа равна $6.70 \cdot 10^{28}$.

Решение. Поступательная сумма по состояниям равна:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{p} \sim m^{3/2} T^{5/2}.$$

Давление в обоих случаях одинаковое, различаются только массы молекул и температуры. Отношение поступательных сумм можно найти по отношению масс и температур:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\mathrm{N_2})}{Q_{\text{пост}}(\mathrm{H_2})} = \left(\frac{m(\mathrm{N_2})}{m(\mathrm{H_2})}\right)^{3/2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{5/2} = 14^{3/2}\left(\frac{273}{298}\right)^{5/2} = 42.1,$$

откуда

$$Q_{\text{пост}}(\mathrm{N_2}) = 42.1 \cdot 6.70 \cdot 10^{28} = 2.82 \cdot 10^{30}.$$

Пример 15-5. Начиная с какого колебательного уровня заселенность молекулы хлора (ω = 560 см$^{-1}$) будет меньше 1% при 1000 К?

Решение. Используем формулу Больцмана (15.47) с уровнями энергии

$$E_n = hc\omega n$$

и колебательной суммой по состояниям (15.43):

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left[-\frac{hc\omega n}{kT}\right]}{\left(1-\exp\left[-\frac{hc\omega}{kT}\right]\right)^{-1}} < 0.01 .$$

Рассчитаем экспоненту, входящую в это неравенство:

$$\exp\left[-\frac{hc\omega}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{6.63\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^{10}\cdot 560}{1.38\cdot 10^{-23}\cdot 1000}\right] = 0.446.$$

Решение уравнения

$$\frac{0.446^n}{(1-0.446)^{-1}} < 0.01$$

дает n = 4.97 ≈ 5.

Пример 15-6. В модели решеточного газа предполагается, что N невзаимодействующих неразличимых частиц находятся в объеме V, разделенном на ячейки объемом b, при этом число ячеек $n = V / b$ намного больше, чем число частиц. В каждой ячейке может находиться не более одной частицы. Рассчитайте конфигурационный интеграл для решеточного газа.

Решение. Частицы, находящиеся в разных ячейках, не взаимодействуют, т.е. потенциальная энергия равна 0. В этом смысле данная модель похожа на модель жестких сфер. Объем ячейки можно рассматривать как собственный объем частиц. Рассмотрим какое-либо конкретное распределение N частиц по n ячейкам. Интегрирование по координатам каждой частицы в (15.50) даст объем ячейки b, а таких частиц – N, поэтому вклад данного разбиения частиц по ячейкам в конфигурационный интеграл равен b^N. Число способов распределения N неразличимых частиц по n ячейкам равно $\frac{n!}{(n-N)!N!}$, поэтому конфигурационный интеграл решеточного газа:

$$Z_{\text{конф}} = \frac{n!}{(n-N)!N!} b^N .$$

ЗАДАЧИ

15-1. Рассчитайте остаточную мольную энтропию кристалла, состоящего из двухатомных молекул типа АВ, каждая из которых может иметь одно из двух направлений ориентации.

15-2. Рассчитайте энтропию идеального газа, используя соотношение (15.8) и результат решения задачи 14-2. Выведите калорическое уравнение состояния идеального газа.

15-3. Рассчитайте энтропию идеального газа, используя соотношение (15.9). Сравните полученный результат с ответом на предыдущую задачу.

15-4. Имеется N свободных частиц. Энергия каждой частицы может принимать только два значения: 0 и E ($E > 0$). Полная энергия системы равна U.

а) Найдите числа заполнения n_0 и n_1 для обоих уровней.

б) Рассчитайте энтропию системы (по формуле Больцмана).

в) Найдите температуру системы как функцию U. При каких значениях U температура будет отрицательной?

15-5. Поступательную сумму по состояниям можно рассчитать с помощью квантовой модели частицы в ящике. Частица массой m, движущаяся в одномерном ящике шириной l, имеет невырожденные уровни энергии $E_n = \dfrac{h^2 n^2}{8ml^2}$, где h – постоянная Планка, n = 1, 2, ..., ∞ – номер уровня. Рассчитайте одномерную поступательную сумму по состояниям по формуле (15.11), заменяя суммирование интегрированием. Как получить трехмерную поступательную сумму по состояниям (15.34)?

15-6. Оцените эффективную поступательную температуру для газообразного азота, находящегося в объеме 3·3·3 м^3.

15-7. Пусть некоторая молекула существует в трех состояниях с энергиями, равными 0, E и E. Найдите выражение для молекулярной суммы по состояниям Q и мольной внутренней энергии.

15-8. Статистическая сумма некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна:

$$Z(T,V,N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} \cdot V^N \cdot \exp\left(\frac{aN^2}{V}\right).$$

Найдите внутреннюю энергию, энергию Гельмгольца, энтропию и уравнение состояния этой системы.

15-9. Даны две термодинамические системы. Для одной из них известна зависимость внутренней энергии от температуры: $U(T) = \alpha kT + U_0$,

для другой – зависимость энергии Гельмгольца от температуры: $F(T) = -\beta kT \ln T + U_0$ (α, β – постоянные множители, k – постоянная Больцмана). Найдите зависимость статистической суммы от температуры для обеих систем.

15-10. Пользуясь уравнением состояния, найдите зависимость полной суммы по состояниям идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса от объема.

15-11. Используя связь между суммой по состояниям и термодинамическими функциями, выразите производные $(\partial U/\partial V)_T$ и $(\partial S/\partial V)_T$ через давление и его производные.

15-12. Для некоторой термодинамической системы (не идеального газа) известна сумма по состояниям, $Z(T,V)$. Найдите работу, которую выполняет эта система при обратимом изотермическом расширении от V_1 до V_2.

15-13. Рассчитайте поступательную сумму по состояниям O_2 при температуре 100 °С и нормальном давлении, если известно, что поступательная сумма по состояниям He при 0 °С и этом же давлении равна $1.52 \cdot 10^{29}$.

15-14. Чему равна колебательная сумма по состояниям молекулярного иода (ω = 214 см$^{-1}$) при температуре 1200 К?

15-15. Рассчитайте молекулярную колебательную сумму по состояниям оксида углерода (IV) при 1500 К. Частоты колебаний: ω_1 = 1388.2 см$^{-1}$, ω_2 = 667.4 см$^{-1}$ (двукратное вырождение), ω_3 = 2349.2 см$^{-1}$.

15-16. Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы F_2 при температуре 0 °С, если известно, что вращательная сумма по состояниям молекулы $^{35}Cl_2$ при температуре 298 К равна 424. Межъядерное расстояние в молекуле фтора в 1.4 раза меньше, чем в молекуле хлора.

15-17. Как изменится вращательная сумма по состояниям, если из каждых $(2J + 1)$ уровней с одинаковой энергией J уровней увеличат свою энергию на некоторые величины, J уровней уменьшат энергию на такие же величины, а один уровень энергии не изменится?

15-18. Рассчитайте вероятность нахождения молекулы водорода (ω = 4400 см$^{-1}$) в основном колебательном состоянии при 4000 К.

15-19. Определите равновесные концентрации орто- и пара-водорода при температурах:

а) 40 К,

б) 120 К,

в) 300 К.

Вращательная постоянная $B = 60.9$ см$^{-1}$. В молекуле орто-водорода вырожденность основного ядерного состояния $g_{яд} = 3$, и заняты только вращательные уровни с нечетным квантовым числом, а в молекуле пара-водорода основное ядерное состояние невырождено, и заняты только четные вращательные состояния.

15-20. Найдите уровень вращательной энергии молекулы N_2 ($B = 2.00$ см$^{-1}$), который имеет самую высокую заселенность при:

а) $T = 298$ K,

б) $T = 1000$ K.

15-21. При какой температуре вращательный уровень с $J = 10$ в основном электронном и колебательном состоянии молекулы O_2 ($B = 1.45$ см$^{-1}$) имеет наибольшую заселенность среди всех вращательных уровней?

15-22. Рассмотрим заселенность J-го вращательного уровня двухатомной молекулы как функцию температуры. При какой температуре эта заселенность максимальна? (Вращательная постоянная B).

15-23. Используя распределение Больцмана по вращательным уровням, рассчитайте среднее значение вращательной энергии линейной молекулы при температуре T.

15-24. Используя распределение Больцмана по колебательным уровням, рассчитайте среднее значение колебательной энергии гармонического осциллятора с частотой ω при температуре T. Упростите полученное выражение при высоких и низких температурах.

15-25. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, 2ε, 2ε, 4ε, другая – из двухуровневых частиц с энергиями 0 и 2ε. При некоторой температуре T внутренняя энергия и энтропия второй системы равны E_2 и σ_2, соответственно.

а) Найдите внутреннюю энергию и энтропию первой системы при температуре T.

б) Напишите выражения для молекулярных сумм по состояниям в первой и второй системах. Найдите среднюю энергию первой системы при очень высокой температуре.

15-26. Рассчитайте конфигурационный интеграл для идеального газа.

15-27. Зависит ли конфигурационный интеграл от температуры? Ответ обоснуйте и приведите соответствующие примеры.

15-28. В модели решеточного газа с притяжением предполагается, что каждая пара частиц взаимодействует друг с другом с одинаковым потенциалом, равным $-2a/V$. Остальные условия – такие же, как в примере 15-6. Рассчитайте конфигурационный интеграл для решеточного газа с притяжением.

15-29. Справедливо ли распределение Максвелла по скоростям для реального газа? Ответ объясните, используя свойства канонической функции распределения (14.17).

15-30. Докажите, что в системе с конечным числом энергетических уровней изохорная теплоемкость как функция температуры имеет максимум, а внутренняя энергия при высокой температуре стремится к определенному пределу.

15-31. Одномерные гармонические колебания частицы единичной массы описываются гамильтонианом: $H(x,p)=\frac{p^2}{2}+\frac{\omega^2x^2}{2}$, где ω – частота колебаний. Рассчитайте классическую сумму по состояниям одномерного гармонического осциллятора и сравните ее с высокотемпературным пределом квантовой суммы по состояниям (15.44).

§ 16. Статистический расчет термодинамических свойств идеальных и реальных систем

В данном разделе мы применим общие соотношения статистической термодинамики и полученные в § 15 статистические суммы для вывода уравнений состояния и расчета термодинамических свойств некоторых распространенных систем.

Термодинамические функции идеального газа

Идеальный газ – удобная модель, которая позволяет наглядно показать, как статистическая теория устанавливает связь между внутренним строением вещества (молекулярными постоянными) и макроскопическими параметрами (термодинамическими функциями).

Для расчета термодинамических функций идеального газа надо найти логарифм полной суммы по состояниям. Воспользовавшись соотношением (15.30) между полной и молекулярной суммами по состояниям и разложением (15.33) молекулярной суммы на сомножители, соответствующие отдельным видам движения, можно записать:

$$\ln Z = N\ln Q - N\ln N + N =$$
$$= (N\ln Q_{\text{пост}} - N\ln N + N) + N\ln Q_{\text{вращ}} + N\ln Q_{\text{кол}} + N\ln Q_{\text{эл}} + \ln Q_{\text{яд}} = \quad (16.1)$$
$$= N\ln\left(Q_{\text{пост}}\cdot e/N\right) + N\ln Q_{\text{вращ}} + N\ln Q_{\text{кол}} + N\ln Q_{\text{эл}} + N\ln Q_{\text{яд}}$$

($\ln(N!) \sim N\ln N - N$ при больших N). Здесь логарифм сомножителя $1/N!$, который учитывает неразличимость частиц, объединен с логарифмом

поступательной суммы по состояниям, т.к. именно поступательное движение обеспечивает эту неразличимость; в кристаллах, где нет поступательного движения, все частицы, фиксированные в узлах кристаллической решетки, различимы.

Разложение (16.1) позволяет представить любую термодинамическую функцию идеального газа в виде суммы вкладов, каждый из которых соответствует отдельному виду движения: поступательному, вращательному и т.д. Например, из (16.1) и (15.19) следует представление мольной внутренней энергии:

$$U - U_0 = U_{пост} + U_{вращ} + U_{кол} + U_{эл} + U_{яд}, \tag{16.2}$$

где

$$U_{пост} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{пост}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}RT, \qquad U_{вращ} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{вращ}}{\partial T}\right)_V \tag{16.3}$$

и т.д. Мы учли, что $kN_A = R$ и использовали выражение (15.34) для поступательной суммы по состояниям.

Аналогичные выражения можно записать и для других мольных термодинамических функций – энергии Гельмгольца и энтропии, если воспользоваться общими формулами (15.22) и (15.23):

$$F - U_0 = F_{пост} + F_{вращ} + F_{кол} + F_{эл} + F_{яд}, \tag{16.4}$$

$$F_{пост} = -RT\ln\left(\frac{Q_{пост}e}{N_A}\right), \qquad F_{вращ} = -RT\ln Q_{вращ} \tag{16.5}$$

и т.д.

$$S = S_{пост} + S_{вращ} + S_{кол} + S_{эл} + S_{яд}, \tag{16.6}$$

$$\begin{gathered} S_{пост} = R\ln\left(\frac{Q_{пост}e}{N_A}\right) + RT\left(\frac{\partial \ln Q_{пост}}{\partial T}\right)_V = R\ln\left(\frac{Q_{пост}}{N_A}\right) + \frac{5}{2}R, \\ S_{вращ} = R\ln Q_{вращ} + RT\left(\frac{\partial \ln Q_{вращ}}{\partial T}\right)_V \end{gathered} \tag{16.7}$$

и т.д.

Общая процедура расчета вклада какого-либо движения в мольную термодинамическую функцию идеального газа выглядит следующим образом: надо взять формулу, связывающую эту функцию и общую сумму по состояниям Z, и заменить в этой формуле k на R, а Z – на Q (или на $Q \cdot e/N_A$ в случае поступательного вклада).

В качестве примера найдем мольную энтропию идеального одноатомного газа, в которую вклад вносят только поступательное и элек-

тронное движение. В формулу (16.7) подставим поступательную сумму по состояниям (15.34) и электронную сумму по состояниям $Q_{эл} = g_0$:

(16.8)
$$S = S_{пост} + S_{эл} = R\ln\left(\frac{Q_{пост}}{N_A}\right) + \frac{5}{2}R + R\ln g_0 =$$
$$= R\ln\left(\frac{g_0\cdot[2\pi mkT]^{3/2}}{N_A h^3}\frac{RT}{p}\right) + \frac{5}{2}R =$$
$$= R\ln g_0 + \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - R\ln p + \text{const},$$

где M – молярная масса газа, const = –9.57 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, если M выражено в г·моль$^{-1}$, T – в К, а p – в бар.

Эта формула, которую называют *формулой Закура–Тетроде*, применима только в отсутствие электронного возбуждения, т.е. при не слишком высоких температурах.

Статистическая термодинамика позволяет получить правильную зависимость энтропии идеального газа от объема и числа частиц:

(16.9)
$$S(V,N) = N\left(k\ln\frac{V}{N} + \text{const}\right).$$

Такая зависимость получается благодаря тому, что выражение (15.30) для полной суммы по состояниям идеального газа содержит множитель $1/N!$, учитывающий неразличимость частиц. Наличие N в знаменателе под знаком логарифма позволяет объяснить следующий термодинамический софизм. Рассмотрим идеальный газ, находящийся в объеме V, и разделим этот объем перегородкой на две равные части. Очевидно, энтропия газа не изменится и будет равна сумме энтропий каждой из частей:

(16.10)
$$S(V,N) = N\left(k\ln\frac{V}{N} + \text{const}\right),$$
$$2S\left(\frac{V}{2},\frac{N}{2}\right) = 2\frac{N}{2}\left(k\ln\frac{V/2}{N/2} + \text{const}\right),$$
$$S(V,N) = 2S\left(\frac{V}{2},\frac{N}{2}\right).$$

Если бы в (16.9) под знаком логарифма не было величины N, получилось бы, что энтропия газа больше, чем сумма энтропий двух его частей, то есть при разделении газа на части его энтропия уменьшается, что неверно.

Теорема о распределении по степеням свободы

В § 15 мы показали, что во многих случаях сумма по состояниям для отдельного набора уровней энергии представляет собой степенную функцию температуры. Вклад такой суммы по состояниям во внутреннюю энергию и изохорную теплоемкость рассчитывается очень просто.

Теорема. Пусть молекулярная сумма по состояниям для некоторого вида движения имеет вид:

$$Q_i = \text{const}\cdot T^{\alpha}, \tag{16.11}$$

тогда это движение дает следующий вклад в мольные внутреннюю энергию и изохорную теплоемкость:

$$U_i = \alpha RT, \tag{16.12.а}$$

$$C_{V_i} = \alpha R. \tag{16.12.б}$$

Доказательство.

$$U_i = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V = \alpha RT^2\left(\frac{\partial \ln T}{\partial T}\right)_V = \alpha RT^2\cdot\frac{1}{T} = \alpha RT,$$

$$C_{V_i} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V = \alpha R.$$

Данный результат называют теоремой о распределении по степеням свободы, так как она описывает вклад различных степеней свободы молекулы в термодинамические функции.

Эту теорему можно использовать для трех видов движения:

1) поступательное: $Q_{пост} \sim T^{3/2}$; $U_{пост} = 3/2\ RT$, $C_{V(пост)} = 3/2\ R$;
2) вращательное:
   а) $Q_{вращ} \sim T^1$ для линейных молекул, $U_{вращ} = RT$, $C_{V(вращ)} = R$;
   б) $Q_{вращ} \sim T^{3/2}$ для нелинейных молекул; $U_{вращ} = 3/2\ RT$, $C_{V(вращ)} = 3/2\ R$;
3) колебательное: для каждого колебания $Q_{кол} \sim T^1$, если $T >> T_{кол}$; $U_{кол} = RT$, $C_{V(кол)} = R$.

Если при некоторой температуре сумма по состояниям для какого-либо вида движения близка к 1, то вклад этого вида движения в любые термодинамические функции мал и оно называется *замороженным* при данной температуре.

Расчет констант равновесия для идеальных газов

Условием химического равновесия в смеси идеальных газов является равенство сумм химических потенциалов реагентов и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов. Для того, чтобы выразить

константу равновесия реакции с участием идеальных газов через суммы по состояниям, необходимо получить выражение для химического потенциала.

Полная сумма по состояниям смеси, содержащей N_i молекул каждого сорта, связана с молекулярными суммами по состояниям Q_i следующим образом:

(16.13)
$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \left(\frac{Q_i e}{N_i} \right)^{N_i} .$$

Энергию Гельмгольца смеси можно найти по соотношению (15.22):

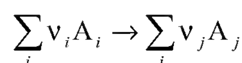
(16.14)
$$F = U_0 - kT \ln Z = \sum_i \left(\frac{N_i U_{i0}}{N_\mathrm{A}} - kTN_i \ln \frac{Q_i e}{N_i} \right),$$

а химический потенциал i-го компонента равен производной энергии Гельмгольца по количеству компонента n_i:

(16.15)
$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = N_\mathrm{A} \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,n_j} = U_{i0} - RT \ln \frac{Q_i}{N_i} =$$
$$= U_{i0} - RT \ln \frac{Q_i}{N_\mathrm{A} V} + RT \ln c_i ,$$

где U_{i0} – нулевая энергия i-го компонента,$c_i = N_i / (N_\mathrm{A} V)$ – его молярная концентрация.

Для химической реакции в газовой фазе


$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i \to \sum_j \nu_j \mathrm{A}_j$$

условие равновесия записывается следующим образом:

(16.16)
$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j .$$

Подставляя сюда выражение для химических потенциалов реагентов и продуктов, находим концентрационную константу равновесия:

(16.17)
$$K_c = \frac{\prod_j c_j^{\nu_j}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Q_j}{N_\mathrm{A} V} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{Q_i}{N_\mathrm{A} V} \right)^{\nu_i}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT} \right),$$

где ΔU_0° – разность нулевых энергий продуктов и реагентов, т.е. тепловой эффект реакции при абсолютном нуле. Уравнение (16.17) – базовое в статистической теории химического равновесия. Другие константы

равновесия можно выразить через константу K_c, используя уравнение состояния идеального газа, например:

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}. \qquad \textbf{(16.18)}$$

Уравнения состояния идеальных и реальных газов

Статистическая термодинамика позволяет выводить уравнения состояния веществ, используя связь между суммой по состояниям и термодинамическими функциями. Термическое уравнение состояния, которое описывает зависимость давления от объема и температуры, выводится на основе уравнения (15.24); при этом существенной оказывается только зависимость суммы по состояниям от объема.

У идеальных газов от объема зависит только поступательная сумма по состояниям. Из формул (15.30), (15.34) следует:

$$Z_{\text{ид}}(V) = \text{const}\cdot V^N, \qquad \textbf{(16.19.а)}$$

$$p_{\text{ид}} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{ид}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}. \qquad \textbf{(16.19.б)}$$

Это – уравнение состояния идеального газа (см. также пример 15-2).

У реальных газов от объема зависит только конфигурационный интеграл, который для разреженных газов выражается через потенциал взаимодействия молекул газа (см. (15.59), (15.60)). Не проводя конкретный расчет статистической суммы, можно показать, что если все реальные газы описываются парным потенциалом одного и того же вида *с двумя параметрами*, то они подчиняются одному и тому же уравнению состояния в приведенных переменных.

Предположим, что парный потенциал имеет вид

$$u(r) = u_0 f(r/\sigma), \qquad \textbf{(16.20)}$$

где f – универсальная для всех газов функция, а параметры u_0 и σ описывают конкретный газ: u_0 – амплитуда потенциала, σ – радиус его действия. Введем приведенные (безразмерные) переменные:

$$q^* = \frac{q}{\sigma}, \quad T^* = \frac{kT}{u_0} \qquad \textbf{(16.21)}$$

и вычислим в этих переменных конфигурационный интеграл с учетом парного приближения (15.52)

$$Z_{\text{конф}} = \int \exp\left[-\frac{\sum\limits_{i>j} u(r_{ij})}{kT} \right] d^{3N}q = \sigma^{3N} \int \exp\left[-\frac{\sum\limits_{i>j} f(r_{ij}^*)}{T^*} \right] d^{3N}q^*. \qquad \textbf{(16.22)}$$

Последний интеграл в этой формуле (обозначим его Z^*) – это безразмерный приведенный конфигурационный интеграл; он одинаков для всех газов. Если ввести приведенные давление и объем

(16.23) $$V^* = \frac{V}{\sigma^3}, \qquad p^* = \frac{p\sigma^3}{u_0},$$

то приведенное давление выражается через другие приведенные переменные универсальным образом:

(16.24) $$p^* = T^* \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V^*} \right)_{T^*} = p^*(V^*, T^*),$$

то есть все газы описываются одним и тем же уравнением состояния в приведенных переменных. Этот результат называют *законом соответственных состояний* (см. § 1). Он справедлив при выполнении двух условий:

а) парный потенциал (16.20) должен быть универсальным для всех реальных газов;

б) универсальный потенциал должен содержать ровно два параметра.

Из всех известных уравнений состояния реальных газов методами статистической термодинамики можно вывести только вириальное уравнение. Для слабо разреженных газов оно следует из (15.59). Дифференцируя логарифм конфигурационного интеграла по объему, находим:

(16.25) $$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kT\beta N^2}{2V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{\beta N}{2V}\right).$$

Сравнивая это уравнение с вириальным уравнением состояния реального газа (1.8.а), находим статистическое выражение для второго вириального коэффициента реального газа:

(16.26) $$B_2 = -\frac{\beta N}{2} = 2\pi N \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right] dr.$$

Эта формула связывает макроскопическую физико-химическую величину – второй вириальный коэффициент – с микроскопическими параметрами, точнее, с параметрами межмолекулярного потенциала. Измеряя зависимость B_2 от температуры и задав функциональную форму межмолекулярного потенциала, можно определить параметры потенциала.

Для вывода уравнения состояния сжатого реального газа используем соответствующий конфигурационный интеграл (15.61). Дифференцируя это выражение по объему, находим вириальное разложение:

(16.27) $$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{\beta N}{2V} - \sum_{k=2}^{N-1} \frac{k\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V} \right)^k \right).$$

Из этого уравнения следует общее выражение для всех вириальных коэффициентов через групповые интегралы:

$$B_{k+1} = -\frac{k\beta_k}{k+1} N^k. \tag{16.28}$$

Частным случаем этой общей формулы является формула (16.26) для второго вириального коэффициента, полученная в приближении сильно разреженного газа.

Таким образом, статистическая термодинамика позволяет дать теоретическое обоснование вириальному разложению и прояснить физический смысл вириальных коэффициентов: k-й вириальный коэффициент описывает вклад в давление, который создают межмолекулярные взаимодействия в группах из k молекул.

Статистическая термодинамика адсорбции

Статистическая термодинамика позволяет находить уравнение состояния вещества не только в объеме, но и на поверхности. Рассмотрим адсорбцию идеального газа. Пусть на однородной поверхности находится N адсорбционных центров, из которых N_1 заняты молекулами газа. Обозначим внутреннюю сумму по состояниям молекулы газа $Q_{вн}$. Число распределений молекул газа по адсорбционным центрам равно

$$\frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}. \tag{16.29}$$

Общая сумма по состояниям газа на поверхности равна произведению всех внутренних сумм по состояниям на число распределений (как в модели решеточного газа, но с той разницей, что частицы, фиксированные на поверхности, различимы; см. пример 15-6):

$$Z_{пов} = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} Q_{вн}^{N_1}. \tag{16.30}$$

Найдем химический потенциал вещества на поверхности:

$$F_{пов} = -kT\ln Z_{пов} = $$
$$= -kT\left[N\ln N - N_1\ln N_1 - (N-N_1)\ln(N-N_1) + N_1\ln Q_{вн}\right]. \tag{16.31.а}$$

$$\mu_{пов} = N_A\left(\frac{\partial F_{пов}}{\partial N_1}\right)_{P,T} = RT\left[\ln N_1 + 1 - \ln(N-N_1) - 1 - \ln Q_{вн}\right] =$$
$$= RT\left[\ln\frac{N_1}{N-N_1} - \ln Q_{вн}\right] = RT\left[\ln\frac{\Theta}{1-\Theta} - \ln Q_{вн}\right], \tag{16.31.б}$$

где

$$\Theta = \frac{N_1}{N} \tag{16.32}$$

– степень заполнения поверхности молекулами газа.

Пусть в газовой фазе находится N_2 молекул. Статистическая сумма газа:

(16.33)
$$Z_{газ} = \frac{[Q_{пост}Q_{вн}]^{N_2}}{N_2!}.$$

Найдем химический потенциал вещества в газовой фазе:

(16.34.а)
$$F_г = -kT\ln Z = -kT\left[N_2\ln Q_{пост} + N_2\ln Q_{вн} - (N_2\ln N_2 - N_2)\right].$$

(16.34.б)
$$\mu_г = N_A\left(\frac{\partial F_г}{\partial N_2}\right)_{P,T} = RT\left(-\ln Q_{пост} - \ln Q_{вн} + \ln N_2\right).$$

При равновесии потенциалы вещества в газовой фазе и на поверхности равны:

(16.35)
$$\mu_г = \mu_{пов},$$

откуда

(16.36)
$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{N_2}{Q_{пост}}.$$

Поступательная сумма прямо пропорциональна объему и, следовательно, обратно пропорциональна давлению, поэтому:

(16.37)
$$\frac{N_2}{Q_{пост}} = K_L p,$$

где мы обозначили коэффициент пропорциональности K_L.

Из (16.36) и (16.37) следует зависимость степени заполнения поверхности от давления вещества в газовой фазе:

(16.38)
$$\Theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p}.$$

Это – изотерма адсорбции Ленгмюра (10.11). Из вывода видно, что внутренние степени свободы газа не влияют на уравнение адсорбции.

ПРИМЕРЫ

Пример 16-1. Поступательный вклад в энтропию углекислого газа при некоторых условиях равен 148.5 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию кислорода при этих же условиях.

Решение. Поступательный вклад в энтропию описывается формулой (16.7). Достаточно найти зависимость этого вклада только от молярной массы газа, т.к. температура и объем для двух газов, по условию, оди-

наковы. Поступательная сумма по состояниям $Q_{пост} \sim M^{3/2}$ (это следует из (15.34)), поэтому

$$S_{пост} = R\ln\left(M^{3/2}\right) + f(T,V) = \frac{3}{2}R\ln M + f(T,V),$$

где $f(T,V)$ – функция, которая не зависит от молярной массы.

Отсюда следует:

$$S_{пост}(O_2) = S_{пост}(CO_2) + \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{M(O_2)}{M(CO_2)}\right) =$$
$$= 148.5 + 1.5\cdot 8.31\cdot \ln(32/44) = 144.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Ответ. 144.5 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Пример 16-2. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при T = 298 К и давлении 1 атм. Вращательная постоянная B = 2.00 см$^{-1}$, колебательная частота ω = 2360 см$^{-1}$. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

Решение. Колебательным вкладом здесь можно пренебречь, т.к. температура T = 298 К намного меньше эффективной колебательной температуры $T_{кол} = hc\omega / k$ = 3400 К.

Рассчитаем поступательную и вращательную суммы по состояниям:

$$Q_{пост} = \left(\frac{2\cdot 3.14\cdot\left[0.028/(6.02\cdot 10^{23})\right]\cdot 1.38\cdot 10^{-23}\cdot 298}{(6.63\cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{8.31\cdot 298}{101300} = 3.50\cdot 10^{30}$$

$$Q_{вращ} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{1.38\cdot 10^{-23}\cdot 298}{2\cdot 6.63\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^{10}\cdot 2.00} = 51.7.$$

Внутреннюю энергию можно найти по теореме о распределении по степеням свободы:

$$U - U_0 = U_{пост} + U_{вращ} = 3/2\,RT + RT = 5/2\,RT = 6191 \text{ Дж·моль}^{-1},$$

мольную энтальпию – по определению $H = U + pV$:

$$H - U_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = 7/2\,RT = 8667 \text{ Дж·моль}^{-1}.$$

Мольную энтропию находим по формулам (16.7):

$$S = S_{пост} + S_{вращ} = \left[R\ln\left(\frac{Q_{пост}e}{N_A}\right) + \frac{3}{2}R\right] + \left[R\ln Q_{вращ} + R\right] =$$
$$= 8.31\cdot\left[\ln\left(\frac{3.50\cdot 10^{30}\cdot 2.72}{6.02\cdot 10^{23}}\right) + 1.5 + \ln(51.7) + 1\right] = 191.3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

а энергии Гельмгольца и Гиббса – по определениям $F = U - TS$ и $G = F + pV$:

$$F - U_0 = U - U_0 - TS = 6191 - 298\cdot191.3 = -50820 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$G - U_0 = F - U_0 + RT = -50820 + 8.31\cdot298 = -48340 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Пример 16-3. Оцените мольную теплоемкость C_V газообразного метана при комнатной температуре. (Экспериментальное значение: 27.2 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.)

Решение. Колебательным вкладом в теплоемкость пренебрегаем, т.к. при комнатной температуре $T \sim 298$ К все колебания заморожены. Вклад вращательного и поступательного движений находим по теореме о распределении по степеням свободы:

$$Q_{\text{пост}} \sim T^{3/2},\ C_{V_{\text{пост}}} = \frac{3}{2}R,$$

$$Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2} \text{ (нелинейная молекула)},\ C_{V_{\text{вращ}}} = \frac{3}{2}R,$$

$$C_V = 3/2\,R + 3/2\,R = 3R = 25 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Ответ. 25 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Пример 16-4. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции диссоциации иода: $I_2 \rightleftarrows 2I$ при 500 К. Молекулярные постоянные I_2: $\omega = 214.5$ см$^{-1}$, $B = 0.037$ см$^{-1}$, $g_0 = 1$. Основное электронное состояние атома иода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации $D_0 = 148.8$ кДж·моль$^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

Решение. Рассчитаем молекулярные суммы по состояниям участников реакции:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(I_2)}{N_A V} = \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}}{N_A} = \frac{\left(\frac{2\pi\cdot\frac{0.254}{6.02\cdot10^{23}}\cdot1.38\cdot10^{-23}\cdot500}{(6.63\cdot10^{-34})^2}\right)^{3/2}}{6.02\cdot10^{23}} = 1.41\cdot10^{10}\ \text{моль}\cdot\text{м}^{-3},$$

$$Q_{\text{кол}}(I_2) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{6.63\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{10}\cdot214.5}{1.38\cdot10^{-23}\cdot500}\right)} = 2.17,$$

$$Q_{\text{вращ}}(I_2) = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{1.38\cdot10^{-23}\cdot500}{2\cdot6.63\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{10}\cdot0.037} = 4690,$$

$$Q_{\text{эл}}(I_2) = g_0 = 1,$$

$$\frac{Q(\mathrm{I}_2)}{N_\mathrm{A}V} = 1.41 \cdot 10^{10} \cdot 2.17 \cdot 4690 \cdot 1 = 1.43 \cdot 10^{14} \text{ моль·м}^{-3},$$

$$\frac{Q_\text{пост}(\mathrm{I})}{N_\mathrm{A}V} = \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}}{N_\mathrm{A}} = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot \frac{0.127}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{(6.63 \cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 4.99 \cdot 10^{9} \text{ моль·м}^{-3},$$

$$Q_\text{эл}(\mathrm{I}) = g_0 = 4,$$

$$\frac{Q(\mathrm{I})}{N_\mathrm{A}V} = 4.99 \cdot 10^{9} \cdot 4 = 2.00 \cdot 10^{10} \text{ моль·м}^{-3}$$

(множитель hc необходим для перевода см$^{-1}$ в Дж).

Используя формулу (16.17), рассчитаем константу равновесия K_c. Теплота реакции при абсолютном нуле равна энергии диссоциации:

$$K_c = \frac{c(\mathrm{I})^2}{c(\mathrm{I}_2)} = \frac{\left(\frac{Q(\mathrm{I})}{N_\mathrm{A}V}\right)^2}{\left(\frac{Q(\mathrm{I}_2)}{N_\mathrm{A}V}\right)} \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) = \frac{\left(2.00 \cdot 10^{10}\right)^2}{1.43 \cdot 10^{14}} \exp\left(-\frac{148800}{8.314 \cdot 500}\right) = 7.96 \cdot 10^{-10} \text{ моль·м}^{-3}.$$

В реакции диссоциации $\mathrm{I}_2 = 2\mathrm{I}$ число частиц увеличивается на одну, $\Delta\nu = 1$. Используя связь между давлением и концентрацией идеального газа, находим константу равновесия K_p:

$$K_p = K_c \cdot \frac{RT}{p^\circ} = 7.96 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{8.314 \cdot 500}{10^5} = 3.31 \cdot 10^{-11}.$$

Ответ. $3.31 \cdot 10^{-11}$.

Пример 16-5. Выведите термическое и калорическое уравнения состояния и найдите второй вириальный коэффициент для решеточного газа (используйте пример 15-6).

Решение. Используем найденный в примере 15-6 конфигурационный интеграл:

$$Z_\text{конф} = \frac{n!}{(n-N)!N!} b^N.$$

Для расчета давления надо продифференцировать логарифм конфигурационного интеграла по объему. Используем приближения:

1) $N >> 1$, т.к. число частиц в газе велико;

2) $n >> N$, т.к. общий объем газа nb намного больше общего собственного объема частиц Nb.

Воспользовавшись формулой Стирлинга, получим следующее выражение:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N\ln b + n\ln n - (n-N)\ln(n-N) - N\ln N .$$

Термическое уравнение состояния получаем из (15.24) с учетом того, что $V = nb$:

$$p = \frac{kT}{b}\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial n}\right)_T = \frac{kT}{b}\ln\frac{n}{n-N} = -\frac{kT}{b}\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right).$$

Далее, можно представить это уравнение в вириальном виде, воспользовавшись разложением логарифма по малому параметру (Nb/V):

$$p = \frac{kT}{b}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{(Nb/V)^i}{i} = \frac{NkT}{V}\left(1+\frac{V}{Nb}\sum_{i=2}^{\infty}\frac{(Nb/V)^i}{i}\right),$$

откуда следует, что i-й вириальный коэффициент равен:

$$B_i = \frac{(Nb)^{i-1}}{i}.$$

В частности, второй вириальный коэффициент равен половине общего собственного объема молекул:

$$B_2 = Nb/2 .$$

Из термического уравнения состояния следует, что $(\partial p/\partial V)_T \neq 0$ при любых объемах. Это означает, что решеточный газ без взаимодействия ни при каких условиях не проявляет критического поведения и наличие собственного объема, которое можно рассматривать как существование бесконечного отталкивания на малых расстояниях, само по себе не может приводить к конденсации газа.

Для расчета калорического уравнения состояния надо знать зависимость общей суммы по состояниям реального газа (15.49)

$$Z = \frac{(Q_{\text{пост}}/V)^N}{N!}Z_{\text{конф}}$$

от температуры. Конфигурационный интеграл в данной модели зависит только от объема, а не от температуры, поэтому калорическое уравнение состояния определяется только поступательной суммой по состояниям:

$$U - U_0 = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}^N}{\partial T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln\left(T^{3/2}\right)^N}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NkT .$$

Это уравнение совпадает с калорическим уравнением состояния идеального газа.

Пример 16-6. Рассчитайте второй вириальный коэффициент газа, в котором взаимодействие молекул описывается потенциалом Сазерленда с $m = 6$ (табл. 15.2). Найдите связь между параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса и параметрами потенциала.

Решение. Разобьем область интегрирования в (16.26) на два интервала: от 0 до r_0 и от r_0 до ∞. В первом интервале $u(r) = \infty$, поэтому

$$\int_0^{r_0} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr = \int_0^{r_0} r^2\, dr = \frac{r_0^3}{3}.$$

Для расчета интеграла по оставшейся области предположим, что температура достаточно велика, а потенциал притяжения мал, так что $\exp[-u(r)/kT] \sim 1 - u(r)/kT$ при всех r. Подставляя $u(r) = -c/r^6$, получим:

$$\int_{r_0}^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr = \frac{1}{kT}\int_{r_0}^{\infty} r^2 \left(-c/r^6\right) dr = -\frac{c}{3r_0^3 kT}.$$

Окончательно, второй вириальный коэффициент для газа Сазерленда при высоких температурах равен:

$$B_2 = 2\pi N\left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3r_0^3 kT}\right).$$

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, второй вириальный коэффициент выражается через параметры этого уравнения: $B_2 = b - a/(RT)$. Сопоставляя два выражения для B_2, можно связать параметры уравнения состояния a и b с параметрами потенциала Сазерленда:

$$a = \frac{2\pi N_A^2 c}{3r_0^3}, \quad b = 2\pi N_A \frac{r_0^3}{3} = 4v,$$

где $v = \frac{4}{3}\pi\left(r_0/2\right)^3 N_A$ – собственный объем молекул (радиус молекул равен половине радиуса действия потенциала: $r_0/2$).

Таким образом, измеряя зависящую и независящую от температуры составляющие второго вириального коэффициента, можно оценить радиус и объем молекул, а также силу их взаимного притяжения (через параметры потенциала).

ЗАДАЧИ

16-1. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию молекулярного хлора $^{35}Cl_2$ при температуре 20 °C и давлении 1 атм.

16-2. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию газообразного кислорода при температуре –10 °С и давлении 1.1 атм.

16-3. Рассчитайте вращательный вклад в энтропию оксида углерода (II) при температуре 200 °С. Вращательная постоянная CO: $B = 1.93$ см$^{-1}$.

16-4. Рассчитайте вращательный вклад в энтропию бромоводорода при температуре 100 °С. Вращательная постоянная $B = 8.47$ см$^{-1}$.

16-5. Поступательный вклад в энтропию водорода при некоторых условиях равен 108.0 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, а в энтропию неизвестного газа при этих же условиях 147.1 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Определите неизвестный газ.

16-6. Вращательный вклад в энтропию CO при некоторой температуре равен 51.5 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Чему равен вращательный вклад в энтропию O_2 при этой температуре? Вращательные постоянные: CO – 1.93 см$^{-1}$, O_2 – 1.45 см$^{-1}$.

16-7. Вращательный вклад в энтропию CO при температуре 500 К равен 51.5 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Чему равен этот вклад при комнатной температуре (293 К)?

16-8. Вращательный вклад в энтропию некоторого газа (молекула – линейная) при комнатной температуре (293 К) равен 33.7 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Чему равен этот вклад при температуре 450 К?

16-9. Рассчитайте колебательный вклад в энтропию и изохорную теплоемкость газообразного фтора ($\omega = 917$ см$^{-1}$) при температурах 298 и 1273 К.

16-10. Рассчитайте молекулярную вращательную сумму по состояниям и вращательные вклады в мольные энтропию и изохорную теплоемкость для молекулярного фтора при 298 и 1273 К. Вращательная постоянная F_2: $B = 0.89$ см$^{-1}$.

16-11. Составьте программу расчета вращательной суммы по состояниям и вращательного вклада в термодинамические функции для линейной молекулы при произвольных температурах. Используя численный расчет, постройте график зависимости вращательного вклада в изохорную теплоемкость HCl ($B = 10.59$ см$^{-1}$) от температуры и покажите, что эта функция имеет максимум.

16-12. Рассчитайте поступательную сумму по состояниям и поступательные вклады в мольные энтропию и изохорную теплоемкость для молекулярного фтора при 298 и 1273 К (давление 1 атм).

16-13. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного аргона при $T = 298$ К и давлении 1 атм.

16-14. Рассчитайте мольную энтропию $H^{35}Cl$ при давлении 10 атм и температуре 500 K, если r_{HCl} = 0.127 нм, ω = 2989 $см^{-1}$.

16-15. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного молекулярного иода при T = 500 K и давлении 5 атм. Вращательная постоянная B = 0.0374 $см^{-1}$, частота колебаний ω = 214 $см^{-1}$.

16-16. Оцените мольные теплоемкости C_p газообразных CO и этилена при комнатной температуре.

16-17. Оцените мольные теплоемкости C_V газообразных HCl и NO_2 при комнатной температуре.

16-18. Сравните мольные теплоемкости газообразных воды и углекислого газа при 300 K в предположении, что вкладами электронных и колебательных движений можно пренебречь.

16-19. Не проводя вычислений, сравните теплоемкости C_V оксида азота N_2O и оксида углерода CO_2 при 298 K с использованием следующих молекулярных постоянных:

молекула	основное состояние	частоты колебаний ($см^{-1}$) ν_1	ν_2	ν_3	вращ. пост. B ($см^{-1}$)
CO_2	$X^1\Sigma_g^+$	1334	667(2)	2350	0.390
N_2O	$X^1\Sigma_g^+$	1277	588(2)	2223	0.419

16-20. Основной вклад в изохорную теплоемкость кристаллических веществ вносят колебания кристаллической решетки. Считая, что кристаллическое вещество представляет собой совокупность $3N_A$ гармонических осцилляторов с одинаковой частотой ω, рассчитайте его мольную изохорную теплоемкость и энтропию при высоких температурах ($T >> T_{кол}$).

16-21. Рассчитайте электронный вклад в мольную изохорную теплоемкость газообразного NO при T = 300 K. Разность энергий основного и первого возбужденного электронных состояний равна 120 $см^{-1}$, статистические веса электронных состояний: $g_0 = 2$, $g_1 = 4$.

16-22. У какого из газов – кислорода или водорода – больше энтропия при одинаковых условиях? Объясните, почему.

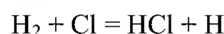
16-23. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции диссоциации: AlCl = Al + Cl при 2000 K. Молекулярные постоянные AlCl: ω = 479 $см^{-1}$, B = 0.24 $см^{-1}$, $g_0 = 1$. Основные электронные состояния атомов алюминия и хлора двукратно вырождены. Энергия диссоциации D_0 = 119 ккал·$моль^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-24. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ при температуре 600 К. Молекулярные постоянные:

	ω, см$^{-1}$	*B*, см$^{-1}$	g_0
N_2	2358.0	2.00	1
NO	1904.4	1,705	4
O_2	1579.8	1.447	3

Теплота реакции при абсолютном нуле: $\Delta U_0° = 180.3$ кДж·моль$^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-25. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции



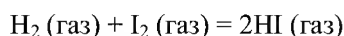
$$H_2 + Cl = HCl + H$$

при $T = 500$ К. Молекулярные постоянные:

	ω, см$^{-1}$	*B*, см$^{-1}$	g_0
H_2	4405	60.86	1
HCl	2991	10.59	1

Основное состояние атома водорода вырождено двукратно, атома хлора – четырехкратно. Теплота реакции при абсолютном нуле: $\Delta U_0° = -184.3$ кДж·моль$^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

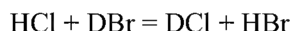
16-26. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции



$$H_2\text{ (газ)} + I_2\text{ (газ)} = 2HI\text{ (газ)}$$

при $T = 700$ К. Моменты инерции молекул H_2, I_2, HI равны соответственно $0.459 \cdot 10^{-47}$, $749 \cdot 10^{-47}$, $4.31 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2, а колебательные волновые числа – 4405, 214, 2309 см$^{-1}$. Теплота реакции при абсолютном нуле: $\Delta U_0° = -8.2$ кДж·моль$^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-27. Покажите, что константа равновесия K_p для реакций изотопного обмена типа



$$HCl + DBr = DCl + HBr$$

стремится к 1 при достаточно высоких температурах.

16-28. Предполагая, что водород и гелий описываются уравнением Ван-дер-Ваальса, найдите параметры потенциала Сазерленда (при $m = 6$) для этих газов. Считайте, что в области притяжения $|u(r)| << kT$. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса – см. в Приложении.

16-29. Используя решение задачи 15-28, выведите термическое уравнение состояния и найдите второй вириальный коэффициент для решеточного газа с взаимодействием.

16-30. Вычислите второй вириальный коэффициент и найдите уравнение состояния газа с межмолекулярным взаимодействием в виде прямоугольной потенциальной ямы:

$$u(r)=\begin{cases}\infty, & 0\le r<\sigma\\ -\varepsilon, & \sigma\le r\le a\sigma\\ 0, & r>a\sigma\end{cases}.$$

16-31. Пользуясь выражением (16.26), докажите, что если межмолекулярный потенциал неотрицателен, то второй вириальный коэффициент $B_2(T)$ с ростом температуры монотонно убывает.

16-32. Пользуясь выражением (16.26), докажите, что второй вириальный коэффициент $B_2(T)$ как функция температуры может иметь не более одного экстремума.

16-33. Используя статистический подход, получите уравнение изотермы адсорбции смеси двух идеальных газов на однородной поверхности (см. (10.12)).

16-34. С помощью статистической термодинамики выведите уравнение изотермы адсорбции реального, сильно разреженного газа. Воспользуйтесь конфигурационным интегралом (15.59).

Глава

5 Химическая кинетика

§ 17. Основные понятия химической кинетики

С помощью химической термодинамики можно определить направление любой химической реакции при заданных условиях. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, осуществима ли данная реакция и за какое время она закончится. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически неустойчива и должна самопроизвольно превращаться в воду, однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не будут реагировать даже в течение миллионов лет. Время в химию вводит *химическая кинетика*.

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций. Основные задачи химической кинетики:

1) расчет скоростей реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (*прямая задача*);
2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (*обратная задача*).

Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой:

1. В химической термодинамике нет времени, она предсказывает только конечный результат процесса. Химическая кинетика изучает только изменяющиеся (динамические) системы.

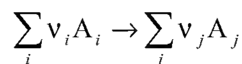
2. Равновесные свойства определяется состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для термодинамики важны левая и правая части химического уравнения. Скорость реакции определяется только состоянием исходных веществ. Для кинетики важна только левая часть уравнения реакции.

3. Термодинамические свойства определяются термодинамической активностью веществ, кинетические свойства – их концентрацией.

Скорость химической реакции в газовой фазе или в растворе определяется изменением числа молекул (или числа молей n) вещества в единицу времени в единице объема:

$$r = \pm \frac{1}{V}\frac{dn}{dt} \quad (17.1)$$

(r от англ. *rate* – скорость). Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус – по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость выражают через молярную концентрацию: $c = n / V$, которая имеет размерность моль·л$^{-1}$. Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями[1]. Так, для реакции



$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i \to \sum_j \nu_j \mathrm{A}_j$$

скорость в момент времени t определяют следующим образом:

$$r = -\frac{1}{\nu_i}\frac{dc_{\mathrm{A}_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j}\frac{dc_{\mathrm{A}_j}}{dt} \quad (17.2.а)$$

при любых i и j. Во многих учебных изданиях молярную концентрацию обозначают квадратными скобками и определение скорости имеет вид:

$$r = -\frac{1}{\nu_i}\frac{d[\mathrm{A}_i]}{dt} = \frac{1}{\nu_j}\frac{d[\mathrm{A}_j]}{dt}. \quad (17.2.б)$$

Среднюю скорость за время Δt определяют через конечные разности:

$$\bar{r} = -\frac{1}{\nu_i}\frac{\Delta c_{\mathrm{A}_i}}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_j}\frac{\Delta c_{\mathrm{A}_j}}{\Delta t}. \quad (17.3)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$, моль·см$^{-3}$·с$^{-1}$, Па·с$^{-1}$ и др.

Многие практически важные химические реакции протекают в промышленных реакторах, работающих в режиме потока газа. В этом

[1] Необходимо иметь в виду, что в сложных реакциях с образованием устойчивых побочных продуктов скорость реакции, определенная по реагенту, может не совпадать со скоростью, определенной по продукту.

случае объем газов не является постоянным и скорость реакции определяется наиболее общим выражением (17.1). Рассмотрим некоторые особенности реакций в потоке на примере реакции разложения: A → ... Обозначим линейную координату l, а линейную скорость потока U, тогда из закона сохранения вещества A следует соотношение:

(17.4)
$$r = -\frac{\partial c_{\text{A}}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial l}(c_{\text{A}}U),$$

которое называют *уравнением непрерывности*. В условиях стационарности, когда в любом элементе объема концентрация не зависит от времени:

(17.5)
$$\frac{\partial c_{\text{A}}}{\partial t} = 0,$$

концентрация вещества и скорость зависят только от координаты l, а выражение для скорости реакции имеет вид:

(17.6)
$$r = -\frac{\partial}{\partial l}(c_{\text{A}}U).$$

Если концентрацию и скорость потока выразить через объем:

(17.7)
$$c_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{V}, \qquad U = \frac{V}{\rho},$$

где ρ – площадь сечения реактора, и подставить (17.7) в (17.6), получим окончательное выражение для скорости реакции в потоке в условиях стационарного режима:

(17.8)
$$r = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial n_{\text{A}}}{\partial l}.$$

Это выражение по форме похоже на определение (17.1) с той разницей, что вместо объема системы в знаменателе стоит площадь сечения, а производная по времени заменена на производную по координате.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. *Переходный, или активированный комплекс* – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Обычно переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 17.1).

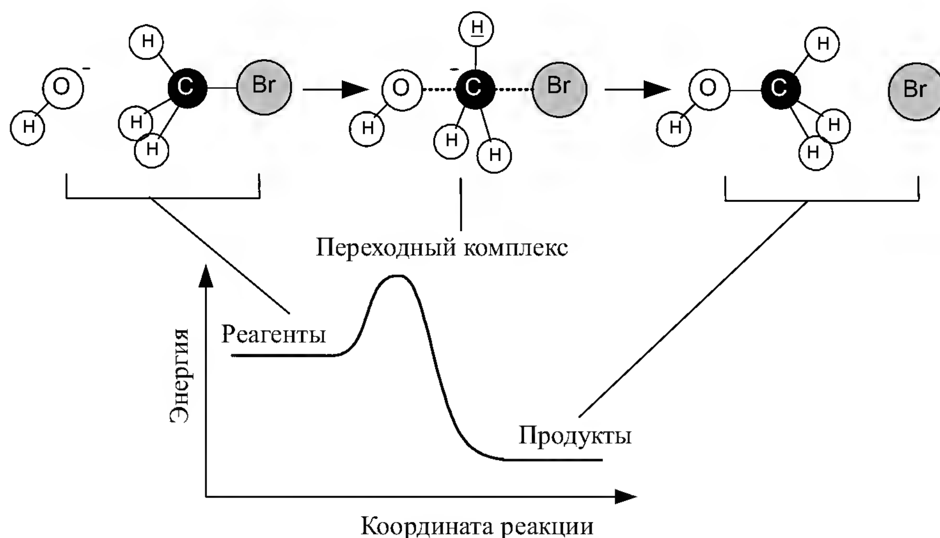
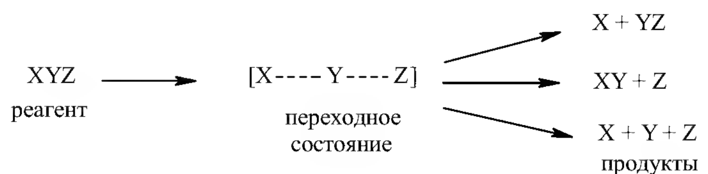


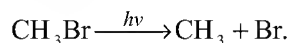
Рис. 17.1 *Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромида*

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов.

1. *Мономолекулярные* реакции – элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна молекула:

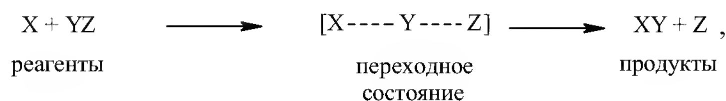


Разрыв связей в исходной молекуле происходит под действием света или при нагревании, например:

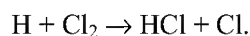


$$CH_3Br \xrightarrow{h\nu} CH_3 + Br.$$

2. В *бимолекулярных* реакциях происходит столкновение двух частиц:



при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:



$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl.$$

Бимолекулярные реакции – самый распространенный тип элементарных реакций.

3. В *тримолекулярных* реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций. Совокупность элементарных реакций называют *механизмом* сложной реакции. Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной ее стадии. По уравнению химической реакции нельзя определить, является реакция элементарной или сложной.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики – *законом действующих масс*:

☐ ***Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени:***

(17.9.а) $$r = k \cdot c_{A_1}^{x_1} \cdot \ldots \cdot c_{A_n}^{x_n},$$

(17.9.б) $$r = k \cdot [A_1]^{x_1} \cdot \ldots \cdot [A_n]^{x_n},$$

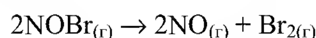
где k – *константа скорости*, зависящая только от температуры; $x_1, \ldots x_n$ – некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам* $A_1, \ldots A_n$ соответственно.

Для элементарных реакций константа скорости зависит только от температуры, а порядок по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Для сложных реакций экспериментально измеряемая константа скорости является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации. Порядок сложной реакции по веществу, в общем случае, никак не связан с коэффициентами a и b в уравнении реакции[1]. Сумму показателей степеней $x + y$ называют *общим порядком реакции*. Порядок реакции может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Уравнения вида (17.9) называют *кинетическими уравнениями*. Раздел кинетики, в котором скорости реакций определяют на основании закона действующих масс, называют *формальной кинетикой*.

[1] Порядок по веществу может совпадать со стехиометрическим коэффициентов даже для сложной реакции. Например, реакция образования иодоводорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ имеет второй порядок: $r = k[H_2][I_2]$. На этом основании данную реакцию долгое время считали элементарной, однако детальные исследования показали, что она имеет сложный характер.

ПРИМЕРЫ

Пример 17-1. Скорость образования NO в реакции



$$2NOBr_{(г)} \to 2NO_{(г)} + Br_{2(г)}$$

равна $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?

Решение. По определению, скорость реакции равна:

$$r = -\frac{1}{2}\frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 1.6 \cdot 10^{-4} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль·л}^{-1}\text{·с}^{-1}.$$

Из этого же определения следует, что скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком:

$$\frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = -1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль·л}^{-1}\text{·с}^{-1}.$$

Пример 17-2. В реакции второго порядка A + B $\to$ D начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2.0 моль·л$^{-1}$ и 3.0 моль·л$^{-1}$. Скорость реакции равна $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при [A] = 1.5 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при [B] = 1.5 моль·л$^{-1}$.

Решение. По закону действующих масс, в любой момент времени скорость реакции равна:

$$r = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}].$$

К моменту времени, когда [A] = 1.5 моль·л$^{-1}$, прореагировало по 0.5 моль·л$^{-1}$ веществ A и B, поэтому [B] = 3 – 0.5 = 2.5 моль·л$^{-1}$. Константа скорости равна:

$$k = r/([\text{A}] \cdot [\text{B}]) = 1.2 \cdot 10^{-3}/(1.5 \cdot 2.5) = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ л·моль}^{-1}\text{·с}^{-1}.$$

К моменту времени, когда [B] = 1.5 моль·л$^{-1}$, прореагировало по 1.5 моль·л$^{-1}$ веществ A и B, поэтому [A] = 2 – 1.5 = 0.5 моль·л$^{-1}$. Скорость реакции равна:

$$r = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = 3.2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.5 \cdot 1.5 = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль·л}^{-1}\text{·с}^{-1}.$$

Пример 17-3. Реакция разложения азотной кислоты описывается следующими кинетическими уравнениями:

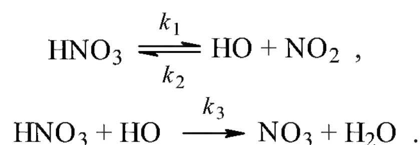
$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -k_1[\text{HNO}_3] + k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

$$\frac{d[\text{HO}]}{dt} = k_1[\text{HNO}_3] - k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3].$$

Опишите механизм этой реакции, составив уравнения элементарных стадий.

Решение. Судя по числу констант скорости, механизм включает три элементарные стадии. В первой реакции происходит разложение HNO_3 на HO и NO_2, во второй, которая обратна первой, HNO_3 образуется из HO и NO_2, в третьей HNO_3 реагирует с HO с образованием NO_3. Полный механизм:



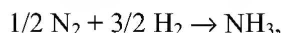
$$HNO_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HO + NO_2 ,$$

$$HNO_3 + HO \xrightarrow{k_3} NO_3 + H_2O .$$

ЗАДАЧИ

17-1. Напишите выражения для скорости реакции разложения метана $CH_{4(г)} \to C_{(тв)} + 2H_{2(г)}$ через парциальные давления метана и водорода.

17-2. Как изменится скорость реакции синтеза аммиака



$$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \to NH_3,$$

если уравнение реакции записать в виде $N_2 + 3H_2 \to 2NH_3$?

17-3. Чему равен общий порядок элементарных реакций:

а) $Cl + H_2 \to HCl + H$;

б) $2NO + Cl_2 \to 2NOCl$?

17-4. Какие из перечисленных величин могут принимать:

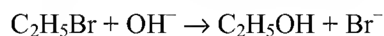
а) отрицательные;

б) дробные значения:

скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?

17-5. Напишите выражения для закона действующих масс в случае элементарных реакций первого, второго и третьего порядков.

17-6. Как выражается скорость элементарной реакции



$$C_2H_5Br + OH^- \to C_2H_5OH + Br^-$$

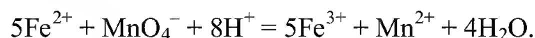
через концентрации этанола и щелочи?

17-7. Может ли скорость сложной реакции зависеть от концентрации продуктов реакции?

17-8. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной элементарных реакций $A \rightleftarrows 2D$ в газовой фазе при увеличении давления в 3 раза?

17-9. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна 0.350 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

17-10. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия описывается ионным уравнением:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила 0.213 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равны скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент?

17-11. Определите размерность константы скорости для реакций первого, второго и третьего порядка, если концентрация выражена в моль·л$^{-1}$.

17-12. Определите общий порядок сложной реакции, если константа скорости имеет размерность л$^{1/2}$·моль$^{-1/2}$·с$^{-1}$.

17-13. Реакция термического распада метана в присутствии водорода $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = k\frac{[CH_4]^2}{[H_2]^3}.$$

Определите порядок реакции по метану и по водороду, а также общий порядок реакции.

17-14. Константа скорости газовой реакции второго порядка при 25 °С равна $1.0 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Чему равна эта константа, если кинетическое уравнение выражено через давление в барах?

17-15. Для газофазной реакции n-го порядка nA → B выразите скорость образования B через суммарное давление.

17-16. Константы скорости прямой и обратной реакции равны 2.2 и 3.8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. По какому из перечисленных ниже механизмов могут протекать эти реакции:

а) A + B $\rightleftarrows$ D;
б) A + B $\rightleftarrows$ 2D;
в) A $\rightleftarrows$ B + D;
г) 2A $\rightleftarrows$ B?

17-17. Реакция разложения $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ имеет второй порядок с константой скорости $k = 5.95 \cdot 10^{-6}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

17-18. Скорость реакции второго порядка A + B → D равна $2.7 \cdot 10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при концентрациях веществ A и B, соответственно, $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ и 2.0 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

17-19. В реакции второго порядка A + B → 2D начальные концентрации веществ A и B равны по 1.5 моль·л$^{-1}$. Скорость реакции равна 2.0·10^{-4} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при [A] = 1.0 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при [B] = 0.2 моль·л$^{-1}$.

17-20. В реакции второго порядка A + B → 2D начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 0.5 и 2.5 моль·л$^{-1}$. Во сколько раз скорость реакции при [A] = 0.1 моль·л$^{-1}$ меньше начальной скорости?

17-21. Скорость газофазной реакции описывается уравнением

$$r = k\cdot[\mathrm{A}]^2\cdot[\mathrm{B}].$$

При каком соотношении между концентрациями A и B начальная скорость реакции будет максимальна при фиксированном суммарном давлении?

17-22. Разложение H_2O_2 в спиртовом растворе – реакция первого порядка. Начальная скорость реакции при температуре 40 °C и концентрации H_2O_2 0.156 M равна 1.14·10^{-5} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

17-23. Скорость реакции между бутеном-2 и бромоводородом равна 4.0·10^{-11} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при температуре 100 °C, давлении бромоводорода 0.25 бар и давлении бутена 0.15 бар. Рассчитайте константу скорости при этой температуре.

17-24. Константа скорости реакции второго порядка между этиленом и водородом равна 0.391 см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при температуре 400 °C. Рассчитайте скорость реакции при этой температуре, давлении водорода 15 бар и давлении этилена 5 бар.

17-25. При изучении инверсии (гидролиза) сахарозы были получены следующие данные:

Время, мин	0	30	90	130	180
[$C_{12}H_{12}O_{11}$], M	0.500	0.451	0.363	0.315	0.267

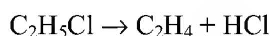
Рассчитайте:

а) начальную скорость реакции;

б) среднюю скорость за 90 мин;

в) среднюю скорость за 180 мин.

17-26. При анализе термического разложения хлорэтана



$$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$$

при 746 K были получены следующие данные:

Время, мин	0	1	2	3	4	8	16
[C_2H_5Cl], M	0.100	0.0975	0.0951	0.0928	0.0905	0.0819	0.0670

Рассчитайте:

а) начальную скорость реакции;

б) мгновенную скорость через 3 мин;

в) среднюю скорость за 16 мин.

17-27. Реакция образования фосгена $COCl_2$ из CO и Cl_2 описывается кинетическим уравнением:

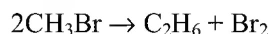
$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k\frac{[CO][Cl_2]^{3/2}}{k' + k''[Cl_2]}.$$

Определите общий порядок реакции при:

а) высоких,

б) низких концентрациях хлора.

17-28. Реакция разложения бромметана



$$2CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br_2$$

описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k[CH_3Br] + k'[CH_3Br]^{3/2}.$$

Определите порядок реакции при:

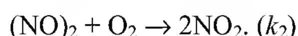
а) высоких,

б) низких концентрациях бромэтана.

17-29. Для тримолекулярной реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ предложен следующий механизм:



$$2NO \rightleftarrows (NO)_2,\ (k_1, k_{-1})$$



$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2.\ (k_2)$$

Напишите кинетические уравнения, описывающие зависимость концентраций всех участвующих в реакции частиц от времени.

17-30. Реакция термического разложения озона описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] - k_2[O][O_3],$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] + 2k_2[O][O_3],$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] - k_2[O][O_3].$$

Опишите механизм этой реакции, составив уравнения элементарных стадий.

§ 18. Кинетика реакций целого порядка

В данном параграфе на основе закона действующих масс мы составим и решим кинетические уравнения для необратимых реакций целого порядка. Начнем с реакций в закрытых системах, протекающих при постоянном объеме.

Реакции 0-го порядка. Скорость этих реакций не зависит от концентрации:

(18.1) $$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k \cdot [\mathrm{A}], \qquad [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$$

где [A] – концентрация исходного вещества.

Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные процессы, например разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) ($2N_2O \to 2N_2 + O_2$) или аммиака ($2NH_3 \to N_2 + 3H_2$).

Реакции 1-го порядка. В реакциях типа A → B скорость прямо пропорциональна концентрации:

(18.2) $$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k \cdot [\mathrm{A}].$$

При решении кинетических уравнений часто используют следующие обозначения: начальная концентрация $[\mathrm{A}]_0 = a$, текущая концентрация $[\mathrm{A}] = a - x(t)$, где $x(t)$ – концентрация прореагировавшего вещества A. В этих обозначениях кинетическое уравнение для реакции первого порядка и его решение имеют вид:

(18.3) $$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x), \qquad x(t) = a \cdot [1 - \exp(-kt)].$$

Решение кинетического уравнения записывают и в другом виде, удобном для анализа порядка реакции:

(18.4) $$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}.$$

Время, за которое распадается половина вещества A, называют *периодом полураспада* $\tau_{1/2}$. Он определяется уравнением $x(\tau_{1/2}) = a/2$ и равен

(18.5) $$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Известно довольно много реакций первого порядка:

- разложение оксида азота (V) в газовой фазе $N_2O_5 \to 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$,
- инверсия тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \to 2C_6H_{12}O_6$,

- мутаротация глюкозы,
- гидрирование этилена на никелевом катализаторе $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$,
- радиоактивный распад.

Реакции 2-го порядка. В реакциях типа A + B → D + … скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]. \qquad (18.6)$$

Начальные концентрации веществ: $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$; текущие концентрации: $[A] = a - x(t)$, $[B] = b - x(t)$.

При решении этого уравнения различают два случая.

1. Одинаковые начальные концентрации веществ A и B: $a = b$. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^2. \qquad (18.7)$$

Решение этого уравнения записывают в различных формах:

$$x(t) = \frac{a^2 kt}{1 + akt},$$
$$kt = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}. \qquad (18.8)$$

Период полураспада веществ A и B одинаков и равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}. \qquad (18.9)$$

К реакциям данного типа относятся:

- газофазное разложение иодоводорода $2HI \rightarrow H_2 + I_2$,
- разложение оксида азота $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$,
- разложение гипохлорит-иона в растворе: $2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2$,
- димеризация циклопентадиена как в жидкой, так и в газовой фазе.

2. Начальные концентрации веществ A и B различны: $a \neq b$. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x). \qquad (18.10)$$

Решение этого уравнения можно записать следующим образом:

$$kt = \frac{1}{a - b} \ln\left[\frac{(a - x) \cdot b}{a \cdot (b - x)}\right] = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\left[\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]}\right]. \qquad (18.11)$$

Периоды полураспада веществ A и B различны: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$.

Этот случай реализуется в следующих реакциях:

- газофазное образование иодоводорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$,
- радикальные реакции, например $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$,
- реакции Меншуткина $R_3N + R'X \rightarrow R_3R'N^+X^-$.

Реакции n-го порядка $n\text{A} \rightarrow \text{D} + \ldots$ С учетом стехиометрического коэффициента, кинетическое уравнение имеет вид:

(18.12)
$$r = -\frac{1}{n}\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{1}{n}\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^n,$$

а его решение выглядит следующим образом:

(18.13)
$$kt = \frac{1}{n(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right).$$

Период полураспада вещества A обратно пропорционален $(n-1)$-й степени начальной концентрации:

(18.14)
$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k \cdot n \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}}.$$

В *реакциях первого порядка в открытой системе* решение кинетического уравнения (17.8) зависит от числа продуктов реакции. Пусть в реакции $\text{A} \rightarrow \text{B} + \ldots$ из одной молекулы A образуется $(1 + \Delta\nu)$ молекул продуктов, а степень превращения A составляет x, тогда количество A и общее количество газов равны, соответственно:

(18.15.а)
$$n_\text{A} = n_0(1-x),$$

(18.15.б)
$$n_\text{A} + \sum_j n_j = n_0(1-x) + n_0 x(1+\Delta\nu) = n_0(1+x\Delta\nu).$$

Концентрацию исходного вещества выразим через парциальное давление, которое найдем по закону Дальтона:

(18.16)
$$c_\text{A} = \frac{p_\text{A}}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{(1-x)}{(1+x\Delta\nu)}.$$

Подставляя (18.15.а) и (18.16) в общее кинетическое уравнение (17.8), получаем для реакции первого порядка дифференциальное уравнение, описывающее зависимость степени превращения x от координаты l вдоль потока в реакторе:

(18.17)
$$k\frac{p}{RT} \cdot \frac{(1-x)}{(1+x\Delta\nu)} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial x}{\partial l},$$

где k – константа скорости, ρ – площадь сечения реактора.

Это уравнение можно проинтегрировать методом разделения переменных при условии постоянства общего давления в реакторе (см. задачи 18-32, 18-33).

Аналогичным образом на основе уравнения (17.8) и законов идеального газа составляются и решаются кинетические уравнения для реакций других порядков в открытых системах.

ПРИМЕРЫ

Пример 18-1. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

Решение. Радиоактивный распад – реакция первого порядка. Константа скорости равна:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Время жизни дерева находим из решения кинетического уравнения с учетом того, что $[A] = 0.72 \cdot [A]_0$:

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2}\ln\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{5730 \cdot \ln(1/0.72)}{\ln 2} = 2720 \text{ лет.}$$

Пример 18-2. Установлено, что реакция второго порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации реагента 0.24 М. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0.16 М?

Решение. Запишем два раза решение (18.13) кинетического уравнения для реакции второго порядка с одним реагентом:

$$kt_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a}\right), \qquad kt_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a}\right),$$

где, по условию, a = 0.24 М, t_1 = 92 мин, x_1 = 0.75·0.24 = 0.18 М, x_2 = 0.24 – 0.16 = 0.08 М. Поделим одно уравнение на другое:

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a}\right)\Big/\left(\frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a}\right) = 92 \cdot \left(\frac{1}{0.16} - \frac{1}{0.24}\right)\Big/\left(\frac{1}{0.06} - \frac{1}{0.24}\right) = 15.3 \text{ мин.}$$

Пример 18-3. Реакция второго порядка A + B → C + D проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0$ = 0.060 моль·л$^{-1}$ и $[B]_0$ = 0.080 моль·л$^{-1}$. Через 60 мин концентрация вещества А уменьшилась до 0.025 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ A, B, C и D.

Решение. Используем решение кинетического уравнения для реакции второго порядка с разными начальными концентрациями:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\left[\frac{[A]\cdot[B]_0}{[A]_0\cdot[B]}\right].$$

Через t = 60 мин прореагирует по 0.060 – 0.025 = 0.035 моль·л$^{-1}$ веществ A и B. Текущие концентрации:

[A] = 0.025 моль·л$^{-1}$,

[B] = 0.080 – 0.035 = 0.045 моль·л$^{-1}$.

Подставляя эти значения, находим константу скорости:

$$k = \frac{1}{60\cdot(0.060-0.080)} \ln\left[\frac{0.025\cdot 0.080}{0.060\cdot 0.045}\right] = 0.25 \text{ л·моль}^{-1}\text{·мин}^{-1}.$$

В реакции вещество A находится в недостатке, поэтому период его полураспада равен периоду полуобразования веществ C и D и соответствует превращению 0.030 моль·л$^{-1}$ веществ A и B.

$$\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(D) = \frac{1}{0.25\cdot(0.060-0.080)} \ln\left[\frac{0.030\cdot 0.080}{0.060\cdot(0.080-0.030)}\right] = 44.6 \text{ мин}.$$

Период полураспада B соответствует превращению 0.040 моль·л$^{-1}$ веществ A и B:

$$\tau_{1/2}(B) = \frac{1}{0.25\cdot(0.060-0.080)} \ln\left[\frac{(0.060-0.040)\cdot 0.080}{0.060\cdot(0.080-0.040)}\right] = 81.1 \text{ мин}.$$

Пример 18-4. Для элементарной реакции nA → B обозначим период полураспада A через $\tau_{1/2}$, а время распада A на 75% – через $\tau_{3/4}$. Докажите, что отношение $\tau_{3/4} / \tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а определяется только порядком реакции n.

Решение. Запишем два раза решение кинетического уравнения (18.13) для реакции n-го порядка с одним реагентом:

$$k\tau_{1/2} = \frac{1}{n(n-1)}\left(\frac{1}{(a-a/2)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right),$$

$$k\tau_{3/4} = \frac{1}{n(n-1)}\left(\frac{1}{(a-a\cdot 3/4)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right)$$

и поделим одно выражение на другое. Постоянные величины k и a из обоих выражений сократятся, и мы получим:

$$\tau_{3/4}/\tau_{1/2} = \frac{4^{n-1}-1}{2^{n-1}-1}.$$

Этот результат можно обобщить, доказав, что отношение времен, за которые степень превращения составит α и β, зависит только от порядка реакции:

$$\tau_\alpha/\tau_\beta = \frac{\dfrac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1}{\dfrac{1}{(1-\beta)^{n-1}}-1}.$$

ЗАДАЧИ

18-1. Пользуясь решением кинетического уравнения, докажите, что для реакций первого порядка время τ_x, за которое степень превращения исходного вещества достигает x, не зависит от начальной концентрации.

18-2. Реакция первого порядка протекает на 30% за 7 мин. Через какое время реакция завершится на 99%?

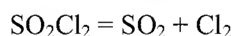
18-3. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

18-4. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8.1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

18-5. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0.050 мг натрия-24. Через 24.9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0.016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

18-6. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr, который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, – 28.1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1.00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

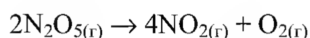
18-7. Константа скорости для реакции первого порядка



$$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$$

равна $2.2\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$ при 320 °С. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

18-8. Константа скорости реакции первого порядка



$$2N_2O_{5(г)} \rightarrow 4NO_{2(г)} + O_{2(г)}$$

при 25 °С равна $3.38\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5?

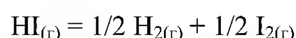
Чему будет равно давление в системе через:

а) 1 мин,

б) 10 мин, если начальное давление было равно 500 Торр.

18-9. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости 0.125 лет$^{-1}$. Чему станет равна концентрация 0.0100 М раствора гормона через 1 месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.

18-10. Разложение иодоводорода



$$HI_{(г)} = 1/2\ H_{2(г)} + 1/2\ I_{2(г)}$$

на золотой поверхности – реакция нулевого порядка. За 1.00 с концентрация иодоводорода уменьшилась с 0.335 М до 0.285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода 0.400 М.

18-11. Реакцию первого порядка проводят с различными количествами исходного вещества. Пересекутся ли в одной точке на оси абсцисс касательные к начальным участкам кинетических кривых? Ответ поясните.

18-12. Реакция первого порядка A → 2B протекает в газовой фазе. Начальное давление равно p_0 (B отсутствует). Найдите зависимость общего давления от времени. Через какое время давление увеличится в 1.5 раза по сравнению с первоначальным? Какова степень протекания реакции к этому времени?

18-13. Реакция второго порядка 2A → B протекает в газовой фазе. Начальное давление равно p_0 (B отсутствует). Найдите зависимость общего давления от времени. Через какое время давление уменьшится в 1.5 раза по сравнению с первоначальным? Какова степень протекания реакции к этому времени?

18-14. Вещество A смешали с веществами B и C в равных концентрациях 1 моль·л$^{-1}$. Через 1000 с осталось 50% вещества A. Сколько вещества A останется через 2000 с, если реакция имеет:

а) нулевой,

б) первый,

в) второй,

г) третий общий порядок?

18-15. Газовая реакция 2A → B имеет второй порядок по A и протекает при постоянных объеме и температуре с периодом полураспада 1 час. Если начальное давление A равно 1 бар, то каковы парциальные давления A и B и общее давление через 1 час, 2 часа, 3 часа, после окончания реакции?

18-16. В реакции A + B = C при равных начальных концентрациях A и B через 1 час прореагировало 75% вещества A. Сколько % вещества A останется через 2 часа, если реакция имеет:

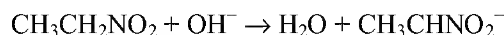
а) первый порядок по A и нулевой порядок по B;

б) первый порядок по A и первый порядок по B;

в) нулевой порядок по A и нулевой порядок по B?

18-17. Какая из реакций – первого, второго или третьего порядка – закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль·л$^{-1}$ и все константы скорости, выраженные через моль·л$^{-1}$ и с, равны 1?

18-18. Реакция



$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CHNO_2^-$$

имеет второй порядок и константу скорости k = 39.1 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$ при 0 °C. Был приготовлен раствор, содержащий 0.004 M нитроэтана и 0.005 M NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

18-19. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и ФГ$^-$ (фенилглиоксинат) в молекулу НФГ при 298 K равна $k = 10^{11.59}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте время, в течение которого реакция прошла на 99.999%, если исходные концентрации обоих ионов равны 0.001 моль·л$^{-1}$.

18-20. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна $[HClO]^2$. За какое время реакция окисления при 298 K пройдет на 90%, если исходный раствор содержал 0.1 моль·л$^{-1}$ HClO и 1 моль·л$^{-1}$ спирта? Константа скорости реакции равна k = 24 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.

18-21. При определенной температуре 0.01 M раствор этилацетата омыляется 0.002 M раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0.005 M раствором KOH? Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щелочи диссоциированы полностью.

18-22. Щелочной гидролиз этилацетата – реакция второго порядка с константой скорости k = 0.084 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 25 °C. Взят 1 л 0.05 M раствора этилацетата. Какое время понадобится для образования 1.15 г этанола при исходной концентрации щелочи:

а) $[OH^-]_0$ = 0.05 M;

б) $[OH^-]_0$ = 0.1 M?

18-23. Реакция второго порядка A + B → P проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0$ = 0.050 моль·л$^{-1}$ и $[B]_0$ = 0.080 моль·л$^{-1}$. Через 1 ч концентрация вещества A уменьшилась до 0.020 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

18-24. Реакция второго порядка A + D → B + C проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0.080$ моль·л$^{-1}$ и $[D]_0 = 0.070$ моль·л$^{-1}$. Через 90 мин концентрация вещества D уменьшилась до 0.020 моль·л$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ A, D, B и C.

18-25. Кинетику кислотного гидролиза симм-ди(2-карбоксифенокси)-диметилового эфира изучали спектрофотометрически по выделению метилсалицилата и получили следующие данные:

Время, сут	0	0.8	2.9	4.6	6.7	8.6	11.7
Опт. плотность	0.129	0.141	0.162	0.181	0.200	0.213	0.229

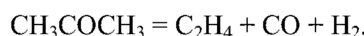
Определите константу скорости первого порядка для реакции гидролиза.

18-26. Реакция этерификации лауриновой кислоты лауриловым спиртом имеет общий третий порядок. При начальных концентрациях кислоты и спирта по 0.200 М были получены следующие данные:

Время, мин	0	30	60	120	180	240	300	360
Степень протекания реакции, %	0	5.48	9.82	18.1	23.8	27.1	32.4	35.2

Определите константу скорости реакции.

18-27. В замкнутый сосуд ввели 100 г ацетона и нагрели до 510 °C. При этой температуре ацетон распадается по реакции первого порядка:



$$CH_3COCH_3 = C_2H_4 + CO + H_2.$$

За 12.5 мин поглотилось 83.6 кДж теплоты. Рассчитайте период полураспада и константу скорости разложения ацетона. Сколько теплоты поглотится за 50 мин? Энтальпии образования веществ при температуре реакции:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{783}$, **кДж·моль$^{-1}$**
CH_3COCH_3	–235.6
C_2H_4	40.7
CO	–110.8

18-28. Автокаталитическая реакция описывается уравнением: A + P → 2P с начальными концентрациями a и p, соответственно ($p > 0$). Не решая кинетического уравнения, постройте графики зависимостей концентрации продукта и скорости реакции от времени. Рассмотрите два случая:

1) $a > p$,
2) $a < p$.

18-29. Скорость автокаталитической реакции A + P → 2P описывается кинетическим уравнением $r = k\cdot[A]\cdot[P]$. Решите это кинетическое урав-

нение и найдите зависимость степени превращения от времени. Начальные концентрации: $[A]_0 = a$, $[P]_0 = p$. При какой степени превращения скорость реакции будет максимальна?

18-30. Автокаталитическая реакция $2A + P \to 2P$ описывается кинетическим уравнением: $d[P]/dt = k[A]^2[P]$. Решите это уравнение при начальных концентрациях $[A]_0 = a$ и $[P]_0 = p$. Рассчитайте время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

18-31. Автокаталитическая реакция $A + 2P \to 3P$ описывается кинетическим уравнением: $d[P]/dt = k[A][P]^2$. Решите это уравнение при начальных концентрациях $[A]_0 = a$ и $[P]_0 = p$. Рассчитайте время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

18-32. Решите уравнение (18.17) и найдите зависимость степени превращения от координаты для реакции изомеризации в открытой системе.

18-33. Решите уравнение (18.17) в общем виде и найдите зависимость степени превращения от координаты для реакции первого порядка в открытой системе. Предложите способ линеаризации полученного решения и определения значений k и $\Delta\nu$ методом линейной регрессии.

§ 19. Методы определения порядка реакции

Методы определения порядка подразделяют на интегральные и дифференциальные в зависимости от того, используют они интегральные или дифференциальные кинетические уравнения (см. § 18) для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

К *интегральным* методам относятся метод подстановки, метод Оствальда–Нойеса и метод полупревращения.

Метод подстановки заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения k приблизительно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок. Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, т.е. порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением. Метод подстановки дает надежные результаты для больших значений степени превращения.

Графический вариант метода подстановки заключается в представлении экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков.

Для 0 порядка: $[A]=[A]_0 - kt$;

Для 1 порядка: $\ln[A]=\ln[A]_0 - kt$;

Для 2 порядка: $\frac{1}{[A]}=\frac{1}{[A]_0}+kt$;

Для 3 порядка: $\frac{1}{[A]^2}=\frac{1}{[A]_0^2}+2kt$.

Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получается линейная зависимость от времени, то изучаемая реакция имеет данный порядок. Одновременно из тангенса угла наклона прямой в этом случае можно получить значение константы скорости.

В *методе Оствальда – Нойеса* используют зависимость от начальной концентрации периода превращения τ_α исходного вещества на определенную долю α. Из интегрального кинетического уравнения реакции n-го порядка (уравнение (18.13)) получаем:

(19.1)
$$\tau_\alpha = \frac{1}{k\cdot n\cdot(n-1)\cdot a^{n-1}}\left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1\right).$$

Соответственно, отношение периодов τ_α для двух начальных концентраций a_1 и a_2 равно

(19.2)
$$\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}=\frac{a_1^{\,n-1}}{a_2^{\,n-1}},$$

откуда после логарифмирования получаем

(19.3)
$$\ln\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}=(n-1)\ln\frac{a_1}{a_2}$$

или

(19.4)
$$n=1+\frac{\ln\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln\frac{a_1}{a_2}}.$$

Применяют также графический вариант этого метода. После логарифмирования (19.1) получаем:

(19.5)
$$\ln\tau_\alpha=\ln\left(\frac{\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1}{k\cdot n\cdot(n-1)}\right)-(n-1)\ln a.$$

В координатах $\ln \tau_\alpha - \ln a$ этому уравнению соответствует прямая, из наклона которой можно определить порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, – константу скорости.

Частным случаем метода Оствальда – Нойеса является метод определения порядка реакции *по периоду полупревращения* ($\alpha = \frac{1}{2}$). Из уравнения (19.4) тогда получаем

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}, \tag{19.6}$$

а из уравнения (19.5) – графический вариант метода:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot n \cdot (n-1)}\right) - (n-1)\ln a. \tag{19.7}$$

Методы Оствальда – Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные.

К *дифференциальным* методам относится *метод Вант-Гоффа*. Записав уравнение основного постулата химической кинетики (уравнение (17.9)) в виде $r = k[\mathrm{A}]^n$, после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k + n \ln [\mathrm{A}]. \tag{19.8}$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно определить порядок реакции:

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([\mathrm{A}]_2/[\mathrm{A}]_1)}. \tag{19.9}$$

Применяют также графический вариант этого метода. Для этого строят зависимость $\ln r$ от $\ln[\mathrm{A}]$. Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого отрезка – константу скорости. Различные значения r и [A] могут быть получены из одной кинетической кривой, однако более надежные результаты (с учетом ошибок эксперимента) получают, используя значения начальных скоростей при разных начальных концентрациях реагентов.

Если кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$r = k[\mathrm{A}]^\alpha[\mathrm{B}]^\beta, \tag{19.10}$$

то для определения порядка реакции по каждому из веществ используют *метод изолирования Оствальда*, или метод понижения порядка реакции. Суть метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например, A) изучают

при большом избытке второго реагента. В таком случае концентрация реагента В в течение реакции остается практически постоянной, и уравнение (19.10) приобретает вид

(19.11) $$r = k^*[\mathrm{A}]^{\alpha},$$

где $k^* = k[\mathrm{B}]^{\beta}$.

Порядок реакции α по веществу А находят одним из рассмотренных выше методов. Затем аналогичным образом определяют порядок реакции β по веществу В. Можно также определять порядки реакции сразу по обоим реагентам. Для этого в уравнение

(19.12) $$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln[\mathrm{A}] + \beta \cdot \ln[\mathrm{B}],$$

полученное логарифмированием уравнения (19.10), подставляют значения скорости при разных значениях концентраций обоих реагентов и определяют порядки реакции α и β с помощью компьютерного регрессионного анализа.

ПРИМЕРЫ

Пример 19-1. В некоторой реакции целого порядка $n\mathrm{A} \to \mathrm{B}$ концентрация исходного вещества 0.5 моль·л$^{-1}$ была достигнута за 4 мин при начальной концентрации 1 моль·л$^{-1}$ и за 5 мин при начальной концентрации 2 моль·л$^{-1}$. Установите порядок реакции.

Решение. Из первого опыта следует, что период полураспада вещества при начальной концентрации 1 моль·л$^{-1}$ равен 4 мин. Во втором опыте при начальной концентрации 2 моль·л$^{-1}$ период полураспада равен 1 мин (от 2 моль·л$^{-1}$ до 0.5 моль·л$^{-1}$ – за 5 мин, из них от 1 моль·л$^{-1}$ до 0.5 моль·л$^{-1}$ – 4 мин, следовательно на превращение от 2 моль·л$^{-1}$ до 1 моль·л$^{-1}$ потребовалась 1 мин).

Таким образом, при увеличении начальной концентрации в 2 раза период полураспада уменьшился в $4 = 2^{n-1}$ раза, следовательно порядок реакции $n = 3$.

Пример 19-2. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объемы щелочи, которые пошли на титрование:

Время, мин	0	27	60	∞
Объем, мл	0	18.1	26.0	29.7

Докажите, что реакция имеет первый порядок. Рассчитайте период полураспада.

Решение. Запишем решение кинетического уравнения для реакции первого порядка в виде:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x},$$

где $a = x_\infty = 29.7$ мл.

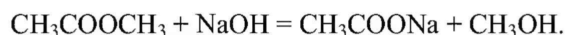
Время, мин	0	27	60	∞
k, мин$^{-1}$	–	0.0348	0.0347	–

В течение реакции величина k остается постоянной, что и доказывает первый порядок.

Период полураспада равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 19.9 \text{ мин.}$$

Пример 19-3. Реакция омыления метилацетата при 298 К описывается уравнением:



$$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH.$$

Для этой реакции получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH}, ммоль·л$^{-1}$	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.54

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0.01 моль·л$^{-1}$. Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение. Запишем кинетические данные в координатах $\ln r - \ln c_{NaOH}$, причем скорость реакции определим через конечные изменения концентраций и времени:

$$r = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}.$$

(Концентрацию вещества иногда обозначают не квадратными скобками, а буквой c). По этой приближенной формуле скорость лучше определять в середине временного интервала: $t = (t_1 + t_2)/2$. Концентрацию в этот момент времени определим как полусумму значений на границах интервала: $c = (c_1 + c_2)/2$. Сведем полученные данные в таблицу (учтем, что $c_{NaOH} = 10$ ммоль·л$^{-1}$ при $t = 0$):

t, мин	1.5	4	6	8.5	12.5	20
c_{NaOH}, ммоль·л$^{-1}$	8.70	6.87	5.92	5.07	4.13	3.08
$r = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$, ммоль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$	0.867	0.530	0.420	0.287	0.202	0.109
$\ln r$	–0.143	–0.635	–0.868	–1.248	–1.599	–2.216
$\ln c_{NaOH}$	2.16	1.93	1.78	1.62	1.42	1.12

График зависимости $\ln r - \ln c$ представляет собой прямую, описываемую уравнением $y = -4.43 + 1.98x$. Тангенс угла наклона прямой равен 1.98, поэтому реакция имеет второй порядок.

Этот же вывод можно подтвердить методом подстановки, представив экспериментальные данные в виде решения кинетического уравнения для реакции 2-го порядка с равными начальными концентрациями:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c(0)}\right].$$

t, мин	0	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH}, ммоль·л$^{-1}$	10	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.54
k, л·ммоль$^{-1}$·мин$^{-1}$	–	0.0117	0.0115	0.0117	0.0116	0.0117	0.0117

Средняя константа скорости:
k = 0.01165 л·ммоль$^{-1}$·мин$^{-1}$ = 11.65 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.

ЗАДАЧИ

19-1. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0.502 до 1.007 моль·л$^{-1}$ период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

19-2. В некоторой реакции целого порядка nA → B концентрация исходного вещества 1.5 моль·л$^{-1}$ была достигнута за 5.0 мин при начальной концентрации 3.0 моль·л$^{-1}$ и за 6.25 мин при начальной концентрации 6.0 моль·л$^{-1}$. Установите порядок реакции.

19-3. Реакция имеет целочисленный порядок. Отношение времен превращения на кратную часть равно $\tau_{1/2} / \tau_{1/3} = 2$. Определите порядок реакции.

19-4. В реакции A + B → AB начальная скорость измерялась при различных начальных концентрациях. Получены следующие данные:

[A]$_0$, моль·л$^{-1}$	**[B]$_0$, моль·л$^{-1}$**	**r_0, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$**
1.0	1.0	0.025
0.1	1.0	0.0025
1.0	0.1	0.00025

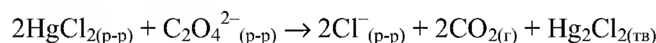
Напишите кинетическое уравнение реакции.

19-5. В газофазной реакции A + B → D скорость измерялась при различных парциальных давлениях реагентов (температура 300 К). Получены следующие данные:

p_A, Торр	**p_B, Торр**	**r, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$**
4.0	15.0	$2.59 \cdot 10^{-7}$
9.0	12.0	$1.05 \cdot 10^{-6}$
13.0	9.0	$1.64 \cdot 10^{-6}$

Определите порядки реакции по веществам A и B.

19-6. Скорость реакции



$$2HgCl_{2(р\text{-}р)} + C_2O_4{}^{2-}{}_{(р\text{-}р)} \rightarrow 2Cl^-{}_{(р\text{-}р)} + 2CO_{2(г)} + Hg_2Cl_{2(тв)}$$

измеряли по скорости образования осадка Hg_2Cl_2. Были получены следующие данные:

$[HgCl_2]$, моль·л$^{-1}$	$[C_2O_4{}^{2-}]$, моль·л$^{-1}$	r, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
0.020	0.020	$6.24 \cdot 10^{-8}$
0.048	0.020	$1.50 \cdot 10^{-7}$
0.020	0.033	$1.70 \cdot 10^{-7}$
0.075	0.033	$6.37 \cdot 10^{-7}$

Определите порядок реакции по каждому веществу.

19-7. При изучении кинетики реакции иодирования ацетона в кислой среде



$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$$

были получены следующие данные:

$[CH_3COCH_3]$, моль·л$^{-1}$	$[H^+]$, моль·л$^{-1}$	$[I_2]$, моль·л$^{-1}$	r, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
0.80	0.20	0.001	$4.2 \cdot 10^{-6}$
1.60	0.20	0.001	$8.2 \cdot 10^{-6}$
0.80	0.40	0.001	$8.7 \cdot 10^{-6}$
0.80	0.20	0.0005	$4.3 \cdot 10^{-6}$

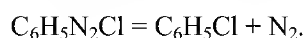
Определите порядок реакции по каждому веществу.

19-8. Фосфид бора получают реакцией между трибромидом бора и трибромидом фосфора в атмосфере водорода при высокой температуре (> 750 °С). В таблице показана зависимость скорости реакции r от концентраций реагентов:

Температура, °С	$[BBr_3]$, моль·л$^{-1}$	$[PBr_3]$, моль·л$^{-1}$	$[H_2]$, моль·л$^{-1}$	r, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$4.60 \cdot 10^{-8}$
800	$4.50 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$9.20 \cdot 10^{-8}$
800	$9.00 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$18.4 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$	0.070	$1.15 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$4.50 \cdot 10^{-6}$	0.070	$2.30 \cdot 10^{-8}$
800	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.035	$4.60 \cdot 10^{-8}$
880	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.070	$19.6 \cdot 10^{-8}$

Определите порядок реакции по каждому веществу и рассчитайте энергию активации реакции.

19-9. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению:



$$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

При температуре 323 К и начальной концентрации 10 г·л$^{-1}$ были получены следующие результаты:

t, мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
V_{N_2}, см^3	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	46.5	48.3	50.4	58.3

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-10. При изучении кинетики гидролиза сахарозы были получены следующие данные:

t, мин	0	30	90	130	180
[$C_{12}H_{22}O_{11}$], М	0.500	0.451	0.363	0.315	0.267

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-11. При изучении гомогенно-каталитического разложения перекиси водорода получены следующие данные:

$t \cdot 10^2$, с	0	5.00	8.40	12.84	19.50	31.08	39.30
[H_2O_2], моль·л$^{-1}$	0.350	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025	0.0114

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-12. При изучении кинетики разложения бромистого нитрозила получены следующие данные:

Время, с	0	6	12	18	24
[NOBr], моль·л$^{-1}$	0.0286	0.0253	0.0229	0.0208	0.0190

Определите порядок реакции.

19-13. Оксид азота (V) при 67 °С разлагается по уравнению:



$$2N_2O_{5(г)} = 4NO_{2(г)} + O_{2(г)}.$$

Зависимость концентрации реагента от времени описывается следующими данными:

t, мин	0	1	2	3	4	5
[N_2O_5], моль·л$^{-1}$	1.000	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173

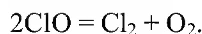
Определите порядок реакции, константу скорости и время полураспада N_2O_5.

19-14. Кинетику реакции 2A → B, протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

t, мин	0	10	20	30	40	∞
[B], моль·л$^{-1}$	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.312

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-15. Радикал ClO быстро распадается в результате реакции:



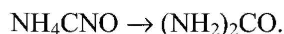
$$2ClO = Cl_2 + O_2.$$

Были получены следующие кинетические данные:

$t \cdot 10^3$, с	0.12	0.62	0.96	1.60	3.20	4.00	5.75
$[ClO] \cdot 10^6$, моль·л$^{-1}$	8.49	8.09	7.10	5.79	5.20	4.77	3.95

Определите общий порядок и константу скорости данной реакции.

19-16. Изучалась кинетика изомеризации цианата аммония в мочевину:



$$NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO.$$

Цианат аммония массой 22.9 г растворили в воде и объем раствора довели до 1.00 л. При измерении содержания мочевины в растворе получены следующие данные:

t, мин	0	20.0	50.0	65.0	150
m(мочев.), г	0	7.0	12.1	13.8	17.7

Определите порядок реакции. Рассчитайте константу скорости и массу цианата аммония через 300 мин после начала реакции.

19-17. При термическом разложении ди-*трет*-бутилпероксида (ДТБП) образуются ацетон и этан. Измерение скорости этой реакции при 154.7 °С дало следующие результаты:

Время, мин	0	2	3	5	6	8	9	11	14	17
Давление ДТБП, Торр	169.3	162.4	159.3	153.4	150.4	144.6	141.7	136.1	128.8	121.7

Определите порядок реакции.

19-18. Определите порядок газофазной реакции $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)}$ при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полураспада и давлением:

p, Торр.	50	100	200	400
$\tau_{1/2}$, с	648	450	318	222

19-19. Разложение диметилового эфира описывается уравнением:



$$CH_3OCH_3 = CH_4 + CO + H_2$$

При изучении кинетики этого процесса измеряли время, за которое начальное давление увеличивалось вдвое. Были получены следующие результаты:

Начальное давление, Торр	28	58	150	171	261	321	394	422
Время, с	1980	1500	900	824	670	625	590	508

Определите порядок реакции.

19-20. При изучении кинетики термического разложения оксида азота (V) измеряли зависимость периода полураспада от начального давления. Были получены следующие результаты:

Начальное давление, Торр	52.5	139	290	360
$\tau_{1/2}$, с	860	470	255	212

Определите порядок реакции.

19-21. Кинетика реакции целого порядка описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n .$$

Определите порядок реакции n и константу скорости k, если известно, что скорость реакции зависит от времени следующим образом:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{-2} = 2.82t + 4.33 \cdot 10^3$$

(концентрация выражена в Па, время – в секундах).

§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 ÷ 4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

(20.1) $$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2-T_1)}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент скорости (γ = 2 ÷ 4).

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*[1], описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A\exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right], \qquad (20.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A – *энергия активации*, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (рис. 17.1). Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж·моль$^{-1}$, реакции между валентнонасыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. П-13 в Приложении).

Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать, как долю молекул, энергия которых превышает E_A при температуре T. В самом деле, если рассмотреть больцмановскую функцию распределения по энергии: $\rho(E) = \text{const}\cdot\exp[-E/(RT)]$, то доля молекул с $E \geq E_A$ дается выражением:

$$N(E \geq E_A) = \frac{\int_{E_A}^{\infty} \exp[-E/RT]\,dE}{\int_{0}^{\infty} \exp[-E/RT]\,dE} = \exp[-E_A/RT]. \qquad (20.3)$$

Аррениусу принадлежит другой вывод уравнения (20.2). Рассмотрим его на примере реакции первого порядка: A → продукты. Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A*), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо:



$$A \rightleftarrows A^* \rightarrow \text{продукты}. \qquad (20.4)$$

Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии E_A. Константа скорости превращения активных молекул в продукты (обозначим ее k_2), по Аррениусу, не зависит от температуры. Роль температуры, таким образом, сводится только к сдвигу равновесия $A \rightleftarrows A^*$ в ту или иную сторону.

[1] Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф, а С. Аррениус впоследствии объяснил физический смысл параметра E_A.

Скорость реакции (20.4) определяется концентрацией активных молекул:

(20.5) $$r = k_2[\text{A}^*]$$

В условиях равновесия между А и А* эту концентрацию можно выразить через константу равновесия:

(20.6) $$[\text{A}^*] = K_c[\text{A}].$$

Подставляя (20.6) в (20.5), получаем, что эффективная константа скорости k в кинетическом уравнении $r = k\,[\text{A}]$ равна:

(20.7) $$k = K_c k_2.$$

С учетом того, что k_2 – величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

(20.8) $$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

где ΔU – тепловой эффект реакции активации $\text{A} \rightarrow \text{A}^*$ при постоянном объеме, который и называют энергией активации.

Интегрируя (20.8) и обозначая $\Delta U = E_\text{A}$, получаем уравнение Аррениуса (20.2).

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует:

(20.9) $$E_\text{A} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\frac{k_2}{k_1}.$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение (20.2) записывают в логарифмической форме

(20.10) $$\ln k = \ln A - \frac{E_\text{A}}{RT}$$

и представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_\text{A}/R$ (рис. 20.1).

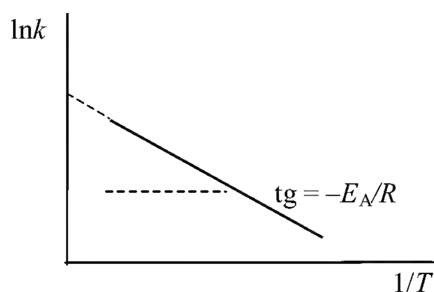


Рис. 20.1 *Экспериментальное определение энергии активации*

Если кинетическое уравнение (17.9) неизвестно, то измерить константу скорости нельзя. Вместо нее измеряют другие, связанные с ней величины, например начальные

скорости реакции или время, за которое выход реакции составит заданную величину при разных температурах. Рассмотрим подробнее последний метод, который называют методом равных выходов. Пусть имеется кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x)\,, \tag{20.11}$$

где x – степень превращения, $f(x)$ – неизвестная функция

Время, за которое выход реакции достигнет заданного значения α, находится интегрированием (20.11):

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(T)}\int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)}\,. \tag{20.12}$$

Интеграл в (20.12) не зависит от температуры, поэтому зависимость τ_α от T имеет аррениусовский вид:

$$\tau_\alpha(T) = \text{const}\cdot\exp\left(\frac{E_\text{A}}{RT}\right), \tag{20.13}$$

из которого можно найти E_A так же, как это делается для константы скорости. Если выход $\alpha = 0.5$, то метод равных выходов называют *методом полупревращений*.

Уравнение Аррениуса содержит всего два индивидуальных параметра. Для более точного описания экспериментальных данных еще в 19-м веке было предложено трехпараметрическое уравнение:

$$k(T) = AT^m \exp\left[-\frac{E_\text{A}}{RT}\right], \tag{20.14}$$

хотя параметр m не получил физико-химического обоснования[1]. Для реакций, у которых предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры, определяют эффективную, или *опытную энергию активации*:

$$E_\text{оп} = RT^2\frac{d\ln k}{dT}\,. \tag{20.15}$$

Подставляя (20.14) в определение (20.15), получим:

$$E_\text{оп} = E_\text{A} + mRT\,. \tag{20.16}$$

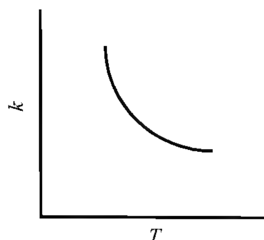
Если предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры, то опытная энергия активации равна теоретической энергии активации: $E_\text{оп} = E_\text{A}$. Если учесть, что значение RT при комнатной температуре составляет всего 2.5 кДж·моль$^{-1}$, а энергия активации – десятки и сотни

---

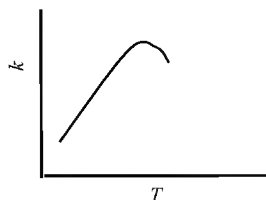
[1] Это было сделано позже, когда появились способы теоретического расчета константы скорости (см. § 25).

кДж·моль$^{-1}$, то понятно, что слабая температурная зависимость предэкспоненциального множителя вносит лишь очень небольшой вклад в экспериментально измеряемую энергию активации.

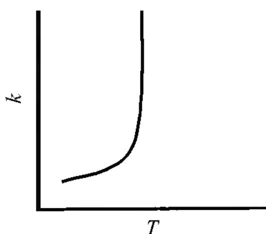
Аномальную зависимость константы скорости от температуры проявляют некоторые реакции третьего порядка, а также цепные и ферментативные реакции. В реакциях третьего порядка константа скорости убывает с ростом температуры:



Течение ферментативных реакций может осложняться денатурацией фермента, поэтому эффективная константа скорости при нагревании сначала возрастает, а затем убывает:



В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплового взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела:



ПРИМЕРЫ

Пример 20-1. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените, при каких температурах и энергиях активации справедливо правило Вант-Гоффа.

Решение. Представим правило Вант-Гоффа (20.1) как степенную зависимость константы скорости:

$$k(T) = B \cdot \gamma^{(T/10)},$$

где B – постоянная величина. Сравним это выражение с уравнением Аррениуса (20.2), приняв для температурного коэффициента скорости значение $\gamma \sim e = 2.718$:

$$B \cdot \gamma^{(T/10)} \approx A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right].$$

Возьмем натуральный логарифм обеих частей этого приближенного равенства:

$$\ln B + \frac{T}{10} \ln \gamma \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученное соотношение по температуре, найдем искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10} \ln \gamma.$$

Если учесть, что γ принимает значения в интервале $2 < \gamma < 4$, то соответствующий диапазон изменения энергий активации равен:

$$\frac{T^2}{2} < E_A < T^2.$$

Если энергия активации (в Дж·моль$^{-1}$) попадает в этот интервал, то при данной температуре правилом Вант-Гоффа для оценки влияния температуры на скорость реакции пользоваться можно.

Пример 20-2. Реакция первого порядка при температуре 70 °C завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж·моль$^{-1}$?

Решение. Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha),$$

где $\alpha = x/a$ – степень превращения.

Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса:

$$A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_1}\right] = -\frac{1}{t_1} \ln(1 - \alpha_1),$$

$$A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_2}\right] = -\frac{1}{t_2} \ln(1 - \alpha_2),$$

где E_A = 60 кДж·моль$^{-1}$, T_1 = 343 K, t_1 = 60 мин, α_1 = 0.4, t_2 = 120 мин, α_2 = 0.8.

Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

$$\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=\ln\left[\frac{t_2\ln(1-\alpha_1)}{t_1\ln(1-\alpha_2)}\right].$$

Подставляя в это выражение приведенные выше значения, находим T_2 = 351 K = 78 °C.

Пример 20-3. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры –1.1 °C к температуре +2.2 °C. Оцените энергию активации этой реакции.

Решение. Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено увеличением константы скорости: $k_2 = 2k_1$. Энергию активации по отношению констант скорости при двух температурах можно определить из уравнения (20.3) с $T_1 = t_1 + 273.15 = 272.05$ K, $T_2 = t_2 + 273.15 =$ $= 275.35$ K:

$$E_A=\frac{8.314\cdot 272.05\cdot 275.35}{3.3}\cdot\ln 2 = 1.3\cdot 10^5 \text{ Дж·моль}^{-1} = 130 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Пример 20-4. Для реакции термического разложения N_2O_5 энергия активации равна 103.5 кДж·моль$^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $4.6\cdot 10^{13}$ с$^{-1}$. Рассчитайте:

а) период полураспада реагента при –10 °C;

б) время, необходимое для завершения реакции на 90% при 50 °C.

Решение. Рассчитаем константы скорости:

$$k_{-10} = 4.6\cdot 10^{13}\cdot\exp[-103500 / (8.314\cdot 263)] = 1.28\cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1},$$

$$k_{50} = 4.6\cdot 10^{13}\cdot\exp[-103500 / (8.314\cdot 323)] = 8.40\cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

Период полураспада при температуре –10 °C:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / (1.28\cdot 10^{-7}) = 5.42\cdot 10^{6} \text{ с} = 62.7 \text{ сут.}$$

Время 90%-ного завершения реакции при температуре 50 °C:

$$\tau = \ln 10 / (8.40\cdot 10^{-4}) = 2740 \text{ с} = 45.7 \text{ мин.}$$

ЗАДАЧИ

20-1. С помощью правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится через 15 мин, если при 20 °C на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.

20-2. Время полураспада вещества при 323 K равно 100 мин, а при 353 K – 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

20-3. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличивалась в 3 раза при возрастании температуры на 10 °С:

а) при 300 К;

б) при 1000 К?

20-4. Реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал·моль$^{-1}$ и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$. При какой температуре время полураспада для данной реакции составит:

а) 1 мин;

б) 30 дней?

20-5. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж·моль$^{-1}$. При температуре 21 °С молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5 °С? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

20-6. В каком из двух случаев константа скорости реакции увеличивается в большее число раз: при нагревании от 0 °С до 10 °С или при нагревании от 10 °С до 20 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

20-7. Используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, выведите связь между энергиями активации прямой и обратной реакций, в предположении, что прямая и обратная реакции – элементарные.

20-8. Энергия активации некоторой реакции в 1.5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2?

20-9. Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3}.$$

Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель сложной реакции через соответствующие величины, относящиеся к элементарным стадиям.

20-10. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125 °С степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 °С такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

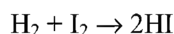
20-11. Реакция первого порядка при температуре 25 °C завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж·моль$^{-1}$?

20-12. Реакция первого порядка при температуре 25 °C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж·моль$^{-1}$?

20-13. Константа скорости реакции первого порядка равна $4.02 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ при 393 К и $1.98 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

20-14. Для газофазной реакции $HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$ энергия активации равна 140 кДж·моль$^{-1}$. Константа скорости при 227 °C равна $3.9 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости при 310 °C. При какой температуре константа скорости будет равна $1.0 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$?

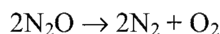
20-15. Для реакции



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

константа скорости при температуре 683 К равна 0.0659 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 716 К – 0.375 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

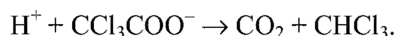
20-16. Для реакции



$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

константа скорости при температуре 986 К равна 6.72 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 1165 К – 977.0 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053.0 К.

20-17. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+, разлагается по уравнению



$$H^+ + CCl_3COO^- \rightarrow CO_2 + CHCl_3.$$

Стадией, определяющей скорость реакции, является мономолекулярный разрыв связи С–С в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3.11 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ при 90 °C, $k = 7.62 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ при 80 °C. Рассчитайте:

а) энергию активации,

б) константу скорости при 60 °C.

20-18. Используя справочные данные, рассчитайте период полураспада бромэтана на этилен и бромоводород при:

а) 100 °C;

б) 400 °C.

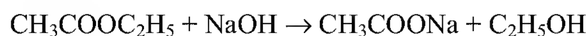
20-19. Используя справочные данные, рассчитайте период полураспада иодоводорода на иод и водород при начальной концентрации 0.05 моль·л$^{-1}$ и температуре:

а) 600 °С;

б) 900 °С.

20-20. Раскручивание двойной спирали ДНК – реакция первого порядка с энергией активации 420 кДж·моль$^{-1}$. При 37 °С константа скорости равна 4.90·10^{-4} мин$^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40 °С.

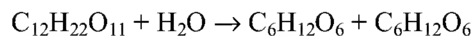
20-21. Для реакции



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

константа скорости при температуре 282.6 К равна 2.307 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 318.1 К – 21.65 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

20-22. Для реакции



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

константа скорости при температуре 298.2 К равна 0.765 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а при температуре 328.2 К – 35.5 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313.2 К.

20-23. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2. Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °С $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1/k_2 = 0.1$?

20-24. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет $E_2 - E_1 = 40$ кДж·моль$^{-1}$. При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравняются?

20-25. Зависимость константы скорости разложения фосфина $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$ от температуры выражается уравнением:

$$\lg k = -\frac{1896}{T} + 2\lg T + 12.130.$$

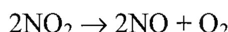
Рассчитайте опытную энергию активации этой реакции при 800 К.

20-26. Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе – реакция первого порядка. Измерены константы скорости этой реакции при разных температурах:

t, °С	0	20	40	60
k·10^5, с$^{-1}$	2.46	47.5	576	5480

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Чему равен период полураспада при 25 °С? Рассчитайте время, необходимое для завершения реакции на 60% при 40 °С.

20-27. Термическое разложение оксида азота (IV) в газовой фазе



$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

– реакция второго порядка. Измерены константы скорости этой реакции при разных температурах:

t, °С	350	375	400	425
k, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	1.57	3.59	7.73	15.8

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

20-28. Окисление оксида азота (II) кислородом воздуха – реакция третьего порядка. В таблице приведена экспериментальная зависимость константы скорости этой реакции от температуры.

t, °С	80	143	228	300	413	564
k_{III}·10^{-9}, см^6·моль$^{-2}$·с$^{-1}$	41.8	20.2	10.1	7.1	4.0	2.8

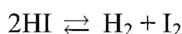
Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

20-29. Для реакции изомеризации изопропенилаллилового эфира энергия активации равна 123 кДж·моль$^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости равен 5.4·10^{11} с$^{-1}$. Рассчитайте:

а) температуру, при которой реагент будет расходоваться со скоростью 2% в секунду;

б) время, необходимое для завершения реакции на 40% при 150 °С.

20-30. В реакции



$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

известны константы скорости прямой и обратной реакций: при температуре 500 °С k_2 = 23.3, k_{-2} = 1.05·10^3, а при температуре 700 °С k_2 = 9.05·10^3, k_{-2} = 2.08·10^5 (все константы выражены в см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$).

1. Рассчитайте энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций.

2. Рассчитайте константы равновесия при двух указанных температурах.

3. Определите ΔH и ΔS прямой реакции в предположении ΔC_p = 0.

4. В реакционный сосуд ввели иодоводород при температуре 500 °С. Какая часть иодоводорода разложится?

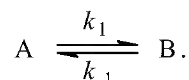
§ 21. Кинетика сложных реакций

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*:

☐ ***Если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.***

Основные типы сложных реакций мы рассмотрим на примере реакций первого порядка.

1. *Обратимые реакции*:



$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}.$$

Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например: *цис*-стильбен ⇄ *транс*-стильбен, бутан ⇄ изобутан, α-глюкоза ⇄ β-глюкоза и др.

Закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{B}]. \qquad (21.1)$$

Если начальные концентрации веществ A и B обозначить, соответственно, a и b и ввести степень превращения x ([A] = $a - x$, [B] = $b + x$), то кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x). \qquad (21.2)$$

Решение этого уравнения можно выразить через степень превращения, соответствующую достижению равновесия:

$$x = x_\infty\left(1 - \exp\left[-(k_1 + k_{-1})t\right]\right) \qquad (21.3.а)$$

или

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \qquad (21.3.б)$$

где x_∞ определяется условием равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \qquad (21.4.а)$$

откуда следует:

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}. \qquad (21.4.б)$$

Уравнения (21.3) для обратимой реакции первого порядка имеют такой же вид, как и для необратимой реакции (18.3), (18.4) с той разницей, что вместо начальной концентрации фигурирует равновесная, а константу скорости необратимой реакции заменяет сумма констант для прямой и обратной реакций.

При $t \to \infty$ наступает равновесие, которое характеризуется константой:

(21.5)
$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рис. 21.1.

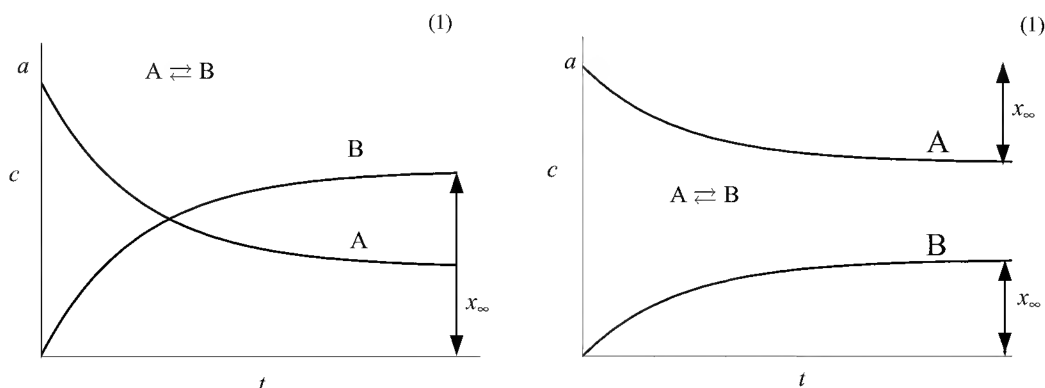
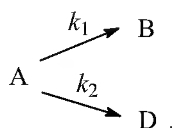


Рис. 21.1 *Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: (1) K > 1; (2) K < 1*

2. *Параллельные реакции*:



Кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости:

(21.6)
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x).$$

Решение этого уравнения записывается так же, как и для одной реакции первого порядка:

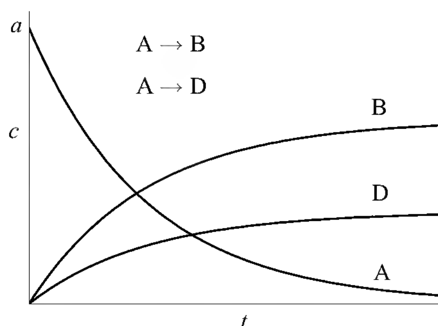
(21.7.а)
$$(k_1 + k_2)t = \ln\frac{a}{a - x},$$

(21.7.б)
$$[A] = a - x = a\exp[-(k_1 + k_2)t].$$

Для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}. \qquad (21.8)$$

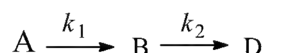
Кинетические кривые для случая двух параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 21.2.



Зависимость концентраций реагентов и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка, $k_1 > k_2$

Рис. 21.2

3. *Последовательные реакции*:



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D.$$

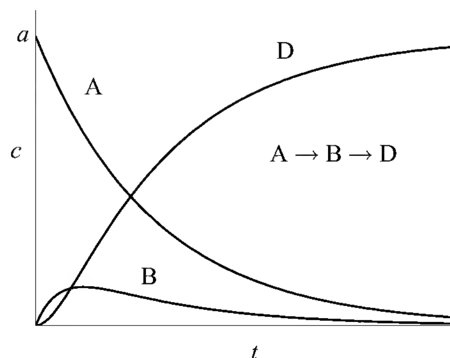
К таким реакциям относится, например, гидролиз сложных эфиров дикарбоновых кислот.

Пусть в начальный момент времени есть только вещество A. Применим к этой системе закон действующих масс и принцип независимости химических реакций:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] \end{cases} \qquad (21.9)$$

с начальными условиями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Решение этой системы дает концентрации веществ как функции времени (рис. 21.3):



Зависимость концентраций веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка при $k_1 / k_2 = 0.2$

Рис. 21.3

$$\begin{cases} [A] = a\exp(-k_1 t) \\ [B] = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right] \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases} \qquad (21.10)$$

Концентрация промежуточного вещества B достигает максимума при

(21.11)
$$t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}.$$

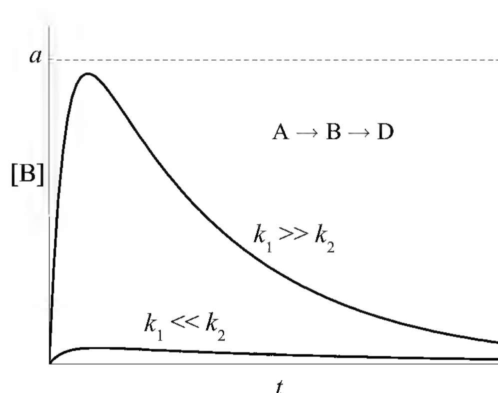


Рис. 21.4 *Зависимость концентрации промежуточного продукта от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях констант скорости первой и второй стадий*

Величина этого максимума определяется отношением констант k_2 / k_1. Если оно мало, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется, его максимальная концентрация почти достигает исходной концентрации реагента *a*. Если же оно велико, т.е. $k_2 >> k_1$, то промежуточный продукт не успевает накапливаться и его концентрация в любой момент времени мала (рис. 21.4). В этом случае для анализа кинетических уравнений можно использовать приближенный *метод квазистационарных концентраций* (или, что то же, *квазистационарное приближение* – см. § 22).

Кинетическая кривая для продукта D имеет S-образную форму с точкой перегиба. Как нетрудно показать из системы уравнений (21.9), время достижения точки перегиба равно t_{max} (21.11), то есть совпадает с временем достижения максимума [B]. До точки перегиба продукт D накапливается с ускорением, а после нее скорость его образования постоянно уменьшается. При малых временах концентрация D настолько мала, что его нельзя обнаружить в системе. Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют *индукционным периодом*. Его продолжительность зависит от чувствительности метода, применяемого для обнаружения вещества D.

Если промежуточный продукт B неустойчив, то есть $k_1 < k_2$, то через какое-то время слагаемым $\exp(-k_2 t)$ в (21.10) можно пренебречь, тогда

(21.12.а)
$$[B] = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp(-k_1 t),$$

(21.12.б)
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1},$$

то есть отношение концентраций промежуточного продукта и реагента становится постоянным; такое состояние называют *переходным равно-*

весием. Если же первая константа скорости намного меньше второй, то есть $k_1 << k_2$, то в (21.12.б) можно пренебречь величиной k_1 в знаменателе[1], что приводит к выражению:

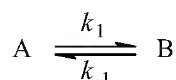
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}. \qquad \textbf{(21.12.в)}$$

Это означает, что отношение концентраций промежуточного этого соединения и реагента равно отношению их периодов полураспада. Такое состояние называют *вековым равновесием*. Оно устанавливается при временах, много больших периода полураспада промежуточного соединения, $t >> \tau_2$.

Для более сложных типов параллельных, последовательных и обратимых реакций, включающих реакции второго порядка, методы анализа остаются такими же, однако решения кинетических уравнений обычно имеют намного более сложный вид (некоторые из них можно найти в разделе «Задачи»), а в некоторых случаях они допускают только численные решения (см., например, задачу 21-31).

ПРИМЕРЫ

Пример 21-1. Для обратимой реакции первого порядка



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

константа равновесия $K = 8$, а $k_1 = 0.4$ с$^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ A и B станут равными, если начальная концентрация вещества B равна 0.

Решение. Из константы равновесия находим константу скорости обратной реакции:

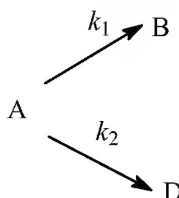
$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0.4}{8} = 0.05 \text{ с}^{-1}.$$

По условию, мы должны найти время, за которое прореагирует ровно половина вещества A. Для этого надо подставить значение $x(t) = a/2$ в решение кинетического уравнения для обратимых реакций (21.3.б) и (21.4.б):

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0.45} \ln \frac{0.8}{0.35} = 1.84 \text{ с}.$$

[1] Обычно считают, что одним слагаемым можно пренебрегать по сравнению с другим, если они отличаются более чем на два порядка величины, то есть, в нашем случае $k_1 / k_2 < 10^{-2}$.

Пример 21-2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества B равен 63%, а время превращения A на 1/3 равно 7 минутам. Найдите k_1 и k_2.

Решение. Кинетическое уравнение (21.6) для разложения вещества в параллельных реакциях имеет вид уравнения первого порядка, в которое вместо одной константы скорости входит сумма констант скорости отдельных стадий. Следовательно, по аналогии с реакциями первого порядка, по времени превращения A на 1/3 ($x(t) = a/3$) можно определить сумму констант $k_1 + k_2$:

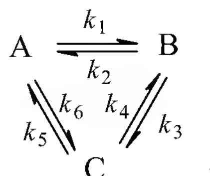
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau_{1/3}} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{\ln 1.5}{7.0} = 0.058 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества B равен 63%, а вещества D – 37%. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ B и D, следовательно оно равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{63}{37}.$$

Решая это уравнение совместно с предыдущим, находим:
$k_1 = 0.037$ мин$^{-1}$, $k_2 = 0.021$ мин$^{-1}$.

Пример 21-3. Имеется следующее равновесие:



Как связаны между собой константы $k_1 - k_6$?

Решение основано на *принципе детального равновесия*:

- ***Если сложная система находится в равновесии, то в каждой из элементарных стадий также соблюдается равновесие.***

Это означает, что во всех трех процессах: $A \rightleftarrows B$, $B \rightleftarrows C$ и $C \rightleftarrows A$ скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{cases} k_1[\mathrm{A}] = k_2[\mathrm{B}] \\ k_3[\mathrm{B}] = k_4[\mathrm{C}] \\ k_5[\mathrm{C}] = k_6[\mathrm{A}]. \end{cases}$$

Перемножив почленно эти три равенства и поделив левую и правую части на произведение равновесных концентраций [A]·[B]·[C], находим искомое соотношение между константами скорости:

$$k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 .$$

Пример 21-4. Кинетика обратимой реакции $\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{B}$ измерена при двух температурах. Получены следующие экспериментальные данные:

1) T = 20 °C

t, мин	0	5	15	∞
Содержание B в смеси, %	2.0	22.2	43.3	57.8

2) T = 40 °C

t, мин	0	3	9	∞
Содержание B в смеси, %	2.0	32.9	55.6	62.8

Рассчитайте энергии активации прямой и обратной реакций.

Решение. Определим константы скорости прямой и обратной реакции при 20 °C. Для этого есть два уравнения: первое для константы равновесия и второе – решение кинетического уравнения для обратимой реакции:

$$\begin{cases} \dfrac{k_1}{k_{-1}} = K = \dfrac{[\mathrm{B}]_\infty}{[\mathrm{A}]_\infty} = \dfrac{57.8}{42.2} = 1.37 \\ \left(k_1 + k_{-1}\right) t = \ln \dfrac{x_\infty}{x_\infty - x} = \ln \dfrac{55.8}{55.8 - x}. \end{cases}$$

Во втором уравнении надо использовать среднее значение для суммы констант, полученное при двух временах: 5 и 15 мин. Решение этой системы дает: k_1(293 K) = 0.0519 мин$^{-1}$, k_{-1}(293 K) = 0.0379 мин$^{-1}$. Решение аналогичной системы при 40 °C дает: k_1(313 K) = 0.149 мин$^{-1}$, k_{-1}(313 K) = 0.0881 мин$^{-1}$.

Для определения энергий активации используем формулу: $E = \dfrac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \dfrac{k_2}{k_1}$.

$$E_1 = \frac{8.314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0.149}{0.0519} = 40200 \text{ Дж·моль}^{-1} = 40.2 \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$E_{-1} = \frac{8.314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0.0881}{0.0379} = 32200 \text{ Дж·моль}^{-1} = 32.2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Пример 21-5. В системе протекают две параллельные реакции:



$$A + 2B \to \text{продукты } (k_1),$$



$$A + 2C \to \text{продукты } (k_2).$$

Отношение $k_1 / k_2 = 5$. Начальные концентрации веществ B и C одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества B. Какая часть вещества C прореагировала к этому моменту?

Решение. Запишем кинетические уравнения для первой и второй реакций:

$$\frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A][B]^2,$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 2k_2[A][C]^2.$$

Поделив одно кинетическое уравнение на другое, избавимся от временной зависимости и получим дифференциальное уравнение, описывающее фазовый портрет системы, т.е. зависимость концентрации одного из веществ от концентрации другого:

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}\frac{[B]^2}{[C]^2} = 5\frac{[B]^2}{[C]^2}$$

с начальным условием $[B]_0 = [C]_0$. Это уравнением решается методом разделения переменных:

$$\frac{1}{[B]} = \frac{5}{[C]} + \text{const},$$

где константа находится из начального условия:

$$\frac{1}{[B]} = \frac{5}{[C]} - \frac{4}{[B]_0}.$$

Подставляя в это решение $[B] = [B]_0 / 2$, находим: $[C] = 5[B]_0 / 6 = 5[C]_0 / 6$, т.е. к моменту времени t прореагирует 1/6 вещества C.

ЗАДАЧИ

21-1. Нарисуйте графики зависимости концентраций веществ A и B от времени в обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ для двух случаев:

1) $k_1 > k_{-1}$;

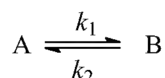
2) $k_1 < k_{-1}$.

В обоих случаях начальная концентрация B не равна 0.

21-2. Найдите период полупревращения вещества A в обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ ($[B]_0 = 0$).

21-3. Найдите время, за которое вещество A распадется на 1/3 в обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ ($[B]_0 = 0$). При каком минимальном значении k_2 вещество A никогда не сможет распасться на 1/3?

21-4. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K = 10$, а $k_1 = 0.2$ с$^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ A и B станут равными, если начальная концентрация вещества B равна 0.

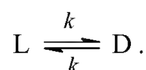
21-5. Превращение роданида аммония NH_4SCN в тиомочевину $(NH_2)_2CS$ – обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

t, мин	0	19	38	48	60	∞
Доля прореагировавшего NH_4SCN, %	2.0	6.9	10.4	12.3	13.6	23.2

21-6. *Цис-транс*-изомеризация стильбена (1,2-дифенилэтилена) – обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

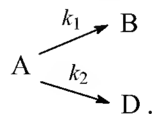
t, с	0	1830	3816	7260	12006	∞
Доля *цис*-изомера, %	100	88.1	79.3	70.0	48.5	17.0

21-7. Один из методов оценки возраста биологических объектов основан на измерении содержания в них оптических изомеров аминокислот. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров постоянно ($[D]_0 / [L]_0 = a$). В мертвых организмах происходит рацемизация:

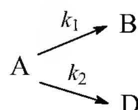


Чему равен возраст биологического объекта, в котором $[D] / [L] = b$? Решите задачу в общем виде и для образца, содержащего аспарагиновую кислоту ($k = 1.48 \cdot 10^{-5}$ лет$^{-1}$, $a = 0.07$, $b = 0.27$).

21-8. Определите периоды полупревращения веществ в параллельных реакциях первого порядка ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$):

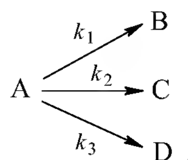


21-9. В параллельных реакциях первого порядка



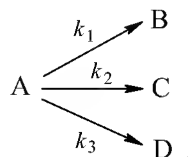
выход вещества B равен 53%, а время превращения A на 1/3 равно 40 с. Найдите k_1 и k_2.

21-10. Реакция разложения вещества A может протекать параллельно по трем направлениям:



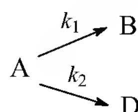
Концентрации продуктов в смеси через 5 мин после начала реакции были равны: [B] = 3.2 моль·л$^{-1}$, [C] = 1.8 моль·л$^{-1}$, [D] = 4.0 моль·л$^{-1}$. Определите константы скорости $k_1 - k_3$, если период полураспада вещества A равен 10 мин.

21-11. Реакция разложения вещества A может протекать параллельно по трем направлениям:



Концентрации продуктов в смеси через 10 мин после начала реакции были равны: [B] = 1.6 моль·л$^{-1}$, [C] = 3.6 моль·л$^{-1}$, [D] = 7.8 моль·л$^{-1}$. Определите константы скорости $k_1 - k_3$, если период полураспада вещества A равен 8 мин.

21-12. Покажите, что при двух параллельных реакциях



энергия активации суммарной реакции разложения A связана с энергиями активации отдельных стадий следующим образом:

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

21-13. В системе идут две параллельные газофазные реакции: A + B → → C (k_1), A → D (k_2). Исходная смесь эквимолекулярна, начальное давление составляет 200 Торр. При практически полном превращении A при 227 °C p_C = 10 Торр, а при 327 °C p_C = 39 Торр. Найдите разность энергий активации этих реакций.

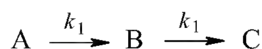
21-14. На одном графике нарисуйте зависимости концентрации вещества B от времени в системе последовательных реакций A → B → D для двух случаев:

1) $k_1 >> k_2$;
2) $k_1 << k_2$.

21-15. Докажите, что максимальная концентрация промежуточного продукта в системе двух последовательных реакций первого порядка определяется только отношением констант скорости. Найдите эту максимальную концентрацию в двух предельных случаях:

1) $k_2 / k_1 >> 1$;
2) $k_2 / k_1 << 1$.

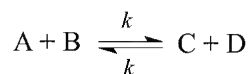
21-16. Найдите зависимость концентрации вещества B от времени в системе ($[A]_0 = a$):



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_1} C$$

(константы скорости обеих стадий одинаковы).

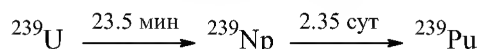
21-17. Реакция изотопного обмена протекает по механизму:



$$A + B \underset{k}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C + D$$

с начальными концентрациями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, $[C]_0 = [D]_0 = 0$. Найдите зависимость концентраций веществ A и B от времени и периоды полураспада этих веществ.

21-18. Образец радиоактивного урана массой 100 г распадается по схеме:



$$^{239}U \xrightarrow{23.5\ мин} {}^{239}Np \xrightarrow{2.35\ сут} {}^{239}Pu$$

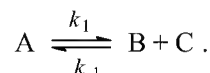
(над стрелкой указаны периоды полураспада). Рассчитайте массы нептуния и плутония через:

1) 20 мин;
2) 20 суток после начала распада.

Определите максимальную массу нептуния, которая может быть получена из данного образца урана.

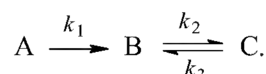
21-19. Определите индукционный период для образования плутония (см. предыдущую задачу), если начальная масса урана – 10 г, а предел обнаружения плутония – 10^{-7} г.

21-20. Дана кинетическая схема:



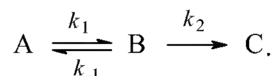
Решите кинетическое уравнение для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$) и найдите зависимость концентрации вещества A от времени.

21-21. Дана кинетическая схема:



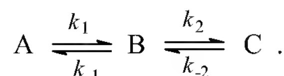
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). При каких значениях констант скорости $k_1 - k_3$ концентрация промежуточного вещества B будет проходить через максимум?

21-22. Дана кинетическая схема:



Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). Когда достигается максимум концентрации промежуточного вещества B?

21-23. Дана кинетическая схема:



Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$).

21-24. Кинетика обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ измерена при двух температурах. Получены следующие экспериментальные данные:

1) $T = 20$ °C

t, мин	0	10	20	∞
Содержание B в смеси, %	2.0	21.5	31.0	39.7

2) $T = 40$ °C

t, мин	0	3	9	∞
Содержание B в смеси, %	2.0	27.1	45.2	50.7

Рассчитайте:

а) энергии активации прямой и обратной реакций;

б) константы равновесия при двух температурах;

в) тепловой эффект прямой реакции.

21-25. В системе протекают две параллельные реакции:


A + B → продукты (k_1),


A + C → продукты (k_2).

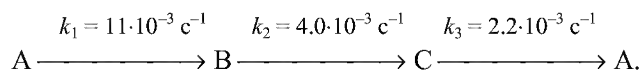
Отношение $k_1 / k_2 = 7$. Начальные концентрации веществ B и C одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества B. Какая часть вещества C прореагировала к этому моменту?

21-26. Константа скорости прямой реакции *цис-транс*-изомеризации бутена-2 при 417 °C равна $8.52 \cdot 10^{-7}$ с$^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1.14. В начальный момент времени присутствует только *цис*-изомер. Определите время, за которое прореагирует 30% бутена-2.

21-27. Константа скорости прямой реакции $NH_4SCN \rightleftarrows (NH_2)_2CS$ при 25 °C равна $7.66 \cdot 10^{-7}$ мин$^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1.30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

21-28. Бензол не взаимодействует с водным раствором пероксида водорода, но при добавлении в раствор соли двухвалентного железа происходит окисление бензола с образованием фенола и небольших количеств дифенила. Предложите трехстадийный цепной механизм образования фенола при окислении бензола, если известно, что ионы Fe^{2+} в этом процессе окисляются до $Fe(OH)^{2+}$. Механизм должен включать стадии зарождения, развития и обрыва цепи. Какая из трех элементарных реакций характеризуется наибольшей константой скорости и почему?

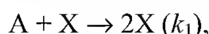
21-29. В газовой фазе при 60 °C протекает реакция по следующему механизму:


$$A \xrightarrow{k_1 = 11 \cdot 10^{-3}\ \text{с}^{-1}} B \xrightarrow{k_2 = 4.0 \cdot 10^{-3}\ \text{с}^{-1}} C \xrightarrow{k_3 = 2.2 \cdot 10^{-3}\ \text{с}^{-1}} A.$$

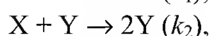
Начальные давления веществ A, B и C равны $4.00 \cdot 10^4$ Па, $1.33 \cdot 10^4$ Па и $0.64 \cdot 10^4$ Па соответственно. Во сколько раз уменьшится давление вещества A после окончания реакций? Во сколько раз в конечной смеси вещества C будет больше, чем вещества B, если исход-

ную смесь нагреть до 100 °C (известно, что энергия активации второй реакции на 20 кДж·моль$^{-1}$ больше, чем энергия активации третьей реакции)?

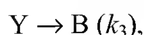
21-30. Для описания некоторых химических и биологических колебательных систем используют механизм Лотки–Вольтерры:



$A + X \rightarrow 2X$ (k_1),



$X + Y \rightarrow 2Y$ (k_2),



$Y \rightarrow B$ (k_3),

где X и Y – интермедиаты. Вещество A добавляется в систему, а вещество B выводится из нее с постоянной скоростью u. Составьте систему кинетических уравнений для этой модели и численно решите ее при значениях параметров:

$k_1 = 0.01$,	$[A]_0 = 5$,
$k_2 = 0.03$,	$[X]_0 = [Y]_0 = 0.5$,
$k_3 = 0.04$,	$[B]_0 = 0$.
$u = 0.1$,	

Постройте графики зависимости концентраций всех веществ от времени и составьте фазовый портрет системы (зависимость [X] от [Y]).

21-31. Рассмотрим механизм радикальной полимеризации:



$$M + M \rightarrow M_2,$$



$$M_2 + M \rightarrow M_3,$$

$$\ldots$$



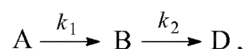
$$M_{n-1} + M \rightarrow M_n.$$

Составьте и решите систему кинетических уравнений для этого механизма, предполагая, что мономер M находится в большом избытке и его концентрацию можно считать постоянной, а константы скорости всех реакций одинаковы. Найдите время, при котором концентрация i-го продукта достигает максимума.

§ 22. Приближенные методы химической кинетики

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения обычно настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. В то же время, разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков, что позволяет при решении кинетических уравнений использовать приближенные методы.

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка:



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D,$$

для которой $k_2 >> k_1$. Учитывая соотношение между константами скорости, точное решение (21.10) системы кинетических уравнений можно привести к упрощенному виду:

$$\begin{cases} [A] = a\exp(-k_1 t) \\ [B] \approx a\dfrac{k_1}{k_2}\exp(-k_1 t) \\ [D] = a - [A] - [B]\,. \end{cases} \qquad \textbf{(22.1)}$$

Из этого приближенного решения следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость от времени всех веществ определяется *только одной* константой скорости k_1. Это означает, что кинетика всего процесса определяется скоростью самой медленной его стадии, которая характеризуется наименьшей константой скорости. Это утверждение, которое справедливо и для более сложных кинетических схем, называется *принципом лимитирующей стадии*.

Во-вторых, рассмотрим в приближении (22.1) скорости отдельных стадий:

$$r_1 = k_1[A] = k_1 a\exp(-k_1 t)], \qquad \textbf{(22.2.а)}$$

$$r_2 = k_2[B] = k_1 a\exp(-k_1 t)]. \qquad \textbf{(22.2.б)}$$

Очевидно, что

$$r_1 = r_2, \qquad \textbf{(22.2.в)}$$

то есть мы снова убеждаемся, что при наличии лимитирующей стадии (в данном случае первой) ее скорость определяет общую скорость всей реакции.

Из (22.2.а) и (22.2.б) следует, что скорость образования промежуточного вещества B почти равна скорости его расходования, то есть концентрация B во время реакции практически не изменяется (см. рис. 21.3),

$$d[B] / dt \approx 0. \qquad \textbf{(22.3)}$$

В этом можно убедиться и по-другому: согласно приближенному решению (22.1), при $k_1 << k_2$ концентрация B в любой момент времени очень мала, следовательно мала и скорость ее изменения. В этих условиях концентрацию промежуточного вещества считают *квазистационарной*. Условие квазистационарности позволяет выражать концентрацию промежуточных веществ через концентрации реагентов и тем самым упрощать кинетические уравнения. Например, для приведенной

выше кинетической схемы применение *квазистационарного приближения* позволяет исключить [B] из кинетических уравнений:

(22.4)
$$r = \frac{d[\mathrm{D}]}{dt} = k_2[\mathrm{B}] = k_1[\mathrm{A}],$$

то есть суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

Применяя квазистационарное приближение для неустойчивых промежуточных продуктов, надо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, скорости образования и расходования этих продуктов хотя и одинаковы (22.2.в), но изменяются со временем. Во-вторых, если сравнить концентрации промежуточных веществ и продуктов, рассчитанные в квазистационарном приближении, с точными значениями (см. рис. 22.1), видно, что приближение начинает хорошо работать лишь через небольшое время после начала реакции. Оценить это время можно из следующих соображений. В точном выражении (21.10) для концентрации [B] мы пренебрегли одной экспонентой, $\exp(-k_2t)$, по сравнению с другой, $\exp(-k_1t)$. Это оправданно, если экспоненты отличаются на два или более порядков:

(22.5.а)
$$\frac{\exp(-k_2t)}{\exp(-k_1t)} < 0.01,$$

откуда

(22.5.б)
$$t > \frac{2\ln(10)}{k_2 - k_1} \approx \frac{2\ln(10)}{k_2}.$$

Выражение в правой части неравенства примерно соответствует четырем периодам полураспада вещества B. Именно это время является границей, за которой квазистационарное приближение имеет высокую точность.

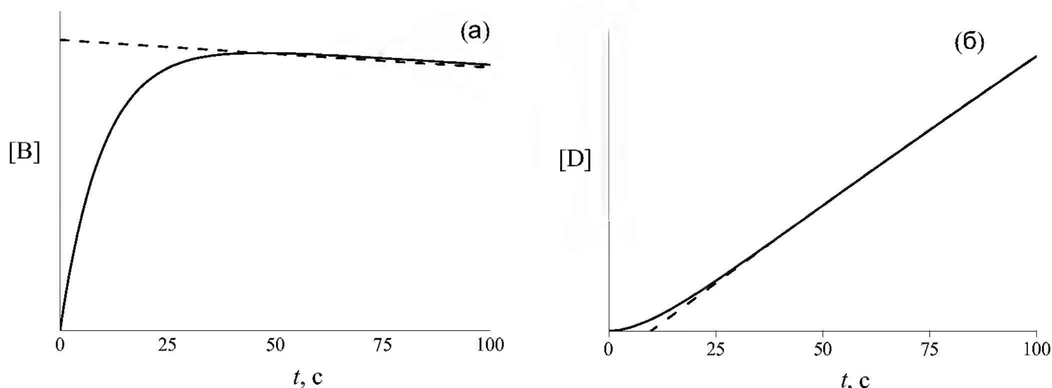
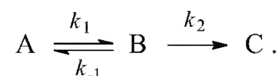


Рис. 22.1 *Сравнение точных концентраций (сплошная линия) для схемы A → B → D с приближенными (пунктир), рассчитанными из условия квазистационарности (22.3). а) Промежуточное вещество B; б) продукт D. Константы скорости: $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, $k_2 = 0.1$ с$^{-1}$.*

Приближение квазистационарных концентраций – это основной метод анализа кинетики и механизма химических реакций. Помимо него, используют *квазиравновесное приближение*, суть которого мы поясним на примере простейшей кинетической схемы, включающей обратимую стадию:



Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно разрушается. Для приведенной выше схемы это означает, что $k_2 << k_{-1}$. Тогда концентрацию промежуточного продукта B можно выразить через константу равновесия:

$$[\mathrm{B}] = K \cdot [\mathrm{A}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\mathrm{A}]. \qquad \textbf{(22.6)}$$

Скорость реакции равна:

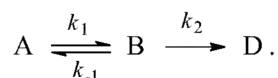
$$r = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_2[\mathrm{B}] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}]. \qquad \textbf{(22.7)}$$

Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту, причем эффективная константа скорости содержит константы скорости всех элементарных стадий.

Анализ условий применимости рассмотренных приближений показывает, что в некотором смысле они противоположны друг другу: квазистационарное приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро, а квазиравновесное – когда оно распадается медленно.

ПРИМЕРЫ

Пример 22-1. Используя квазистационарное приближение, определите скорость образования продукта по схеме:



Решение. Применим к промежуточному веществу B условие квазистационарности (22.3):

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{B}] - k_2[\mathrm{B}] \approx 0,$$

откуда

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}].$$

Скорость образования продукта:

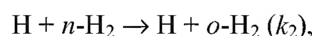
$$r = \frac{d[\mathrm{D}]}{dt} = k_2[\mathrm{B}] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}].$$

Таким образом, мы выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, установили порядок реакции (первый) и выразили эффективную константу скорости через константы скорости отдельных элементарных реакций.

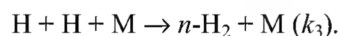
Пример 22-2. Реакция конверсии *пара*-водорода в *орто*-водород протекает по следующему механизму (M – инертная частица):



$n\text{-H}_2 + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{M}$ (k_1),



$\mathrm{H} + n\text{-H}_2 \rightarrow \mathrm{H} + o\text{-H}_2$ (k_2),



$\mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{M} \rightarrow n\text{-H}_2 + \mathrm{M}$ (k_3).

Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости конверсии *пара*-водорода.

Решение. Из второго уравнения следует, что скорость образования *орто*-водорода равна:

$$r = k_2 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [n\text{-H}_2].$$

Для того, чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию неустойчивого вещества – атомов водорода. Это можно сделать, приняв, что она не изменяется со временем:

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = 2k_1[n\text{-H}_2] \cdot [\mathrm{M}] - 2k_3[\mathrm{H}]^2[\mathrm{M}] \approx 0,$$

откуда

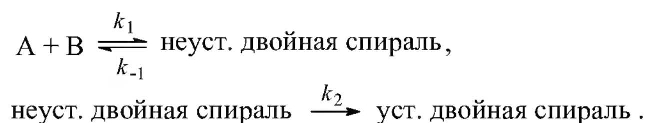
$$[\mathrm{H}] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [n\text{-H}_2]}{k_3}}.$$

При оценке скорости изменения концентрации [H] мы учли, что в первой и третьей реакциях образуются и расходуются по два атома H, а во второй реакции число атомов H не изменяется. Подставляя концентрацию [H] в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$r = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} \cdot [n\text{-H}_2]^{3/2}.$$

Из этого результата мы видим, как в сложной реакции может получиться дробный порядок.

Пример 22-3. Механизм ренатурации ДНК из двух ветвей спирали имеет вид:



$$\text{A} + \text{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{неуст. двойная спираль},$$

$$\text{неуст. двойная спираль} \xrightarrow{k_2} \text{уст. двойная спираль}.$$

Предполагая, что первая стадия – быстрая, а вторая – медленная, выведите уравнение для скорости образования устойчивой двойной спирали и выразите общую константу скорости реакции через константы скорости элементарных стадий.

Решение. Условия задачи позволяют применить квазиравновесное приближение. Концентрация неустойчивой двойной спирали в этом приближении равна:

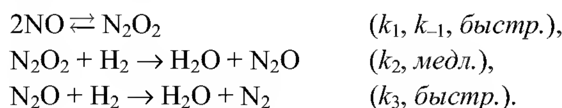
$$[\text{неуст. спираль}] = K \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}].$$

Скорость реакции определяется скоростью второй стадии:

$$r = \frac{d[\text{уст. спираль}]}{dt} = k_2[\text{неуст. спираль}] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}].$$

Образование устойчивой двойной спирали ДНК – реакция второго порядка с эффективной константой скорости $k = k_1 \cdot k_2 / k_{-1}$.

Пример 22-4. Скорость реакции $2H_{2(г)} + 2NO_{(г)} \to N_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$ описывается кинетическим уравнением: $r = k\,[NO]^2\,[H_2]$. Для этой реакции был предложен механизм:



$2NO \rightleftarrows N_2O_2$ (k_1, k_{-1}, *быстр.*),
$N_2O_2 + H_2 \to H_2O + N_2O$ (k_2, *медл.*),
$N_2O + H_2 \to H_2O + N_2$ (k_3, *быстр.*).

Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Решение. В этой задаче одновременно используются два основных приближенных метода: квазиравновесный и квазистационарный. Скорость образования азота равна скорости последней реакции:

$$r = \frac{d[N_2]}{dt} = k_3[N_2O][H_2].$$

Оксид азота (I) N_2O медленно образуется во второй реакции и быстро расходуется в третьей, поэтому его концентрация все время мала и к нему можно применить квазистационарное приближение:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[N_2O_2][H_2] - k_3[N_2O][H_2] = 0,$$

откуда следует, что скорость образования азота равна скорости второй реакции:

$$r = k_2 \cdot [N_2O_2] \cdot [H_2].$$

Равновесие в реакции образования N_2O_2 устанавливается быстро, поэтому к N_2O_2 можно применить квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2},$$

Подставляя квазиравновесную концентрацию $[N_2O_2]$ в выражение для скорости второй реакции, находим скорость образования азота:

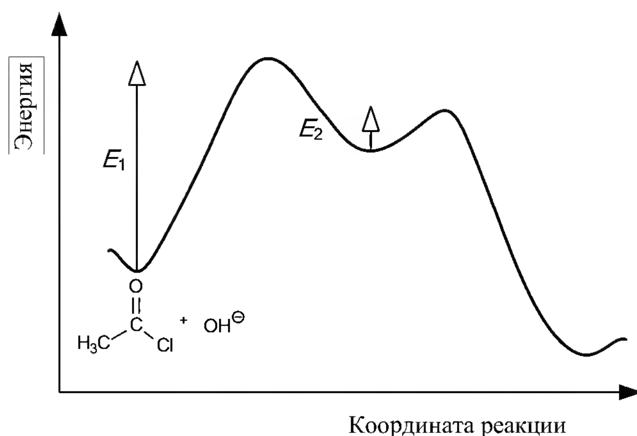
$$r = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[NO]^2[H_2].$$

Это выражение полностью соответствует экспериментальному кинетическому закону с эффективной константой скорости $k = k_1 \cdot k_2 / k_{-1}$.

Пример 22-5. Щелочной гидролиз ацетилхлорида – необратимая реакция, состоящая из двух элементарных процессов:



$CH_3C(O)Cl + OH^- \rightarrow$ интермедиат (**I**) $\rightarrow$ продукты



Энергетическая диаграмма этой реакции приведена на рисунке.

Определите лимитирующую стадию реакции. Выведите кинетическое уравнение для данной реакции и определите ее общий порядок. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_1 и E_2)?

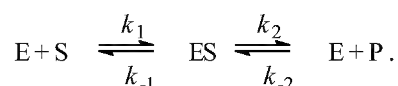
Решение. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, следовательно интермедиат медленно образуется и быстро расходуется. Лимитирующая стадия – первая. В этих условиях можно применить квазистационарное приближение:

$$r = k_2[I] = k_1 \cdot [CH_3C(O)Cl] \cdot [OH^-].$$

Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии; общий порядок реакции – второй. Эффективная константа скорости и энергия активации реакции равны соответствующим величинам для первой стадии: $k = k_1$, $E = E_1$.

ЗАДАЧИ

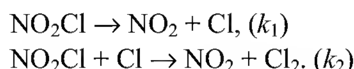
22-1. Механизм некоторой ферментативной реакции имеет вид:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} E + P.$$

Используя метод квазистационарных концентраций для комплекса фермента с субстратом, выразите скорость образования продукта через <u>*текущие*</u> концентрации фермента, субстрата и продукта.

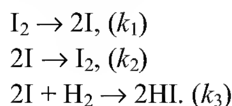
22-2. Для реакции $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + 1/2Cl_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:



$$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl, \ (k_1)$$
$$NO_2Cl + Cl \rightarrow NO_2 + Cl_2. \ (k_2)$$

Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения NO_2Cl.

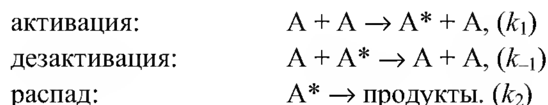
22-3. Для реакции синтеза иодоводорода из простых веществ $H_2 + I_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2HI$ предложен следующий механизм:



$$I_2 \rightarrow 2I, \ (k_1)$$
$$2I \rightarrow I_2, \ (k_2)$$
$$2I + H_2 \rightarrow 2HI. \ (k_3)$$

Используя квазиравновесное приближение, выведите уравнение для скорости образования HI и покажите, что данная реакция имеет второй порядок.

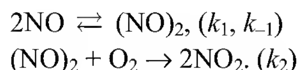
22-4. В одной из теорий мономолекулярных реакций предложен следующий механизм активации молекул (*схема Линдемана*):



активация: $A + A \rightarrow A^* + A, \ (k_1)$
дезактивация: $A + A^* \rightarrow A + A, \ (k_{-1})$
распад: $A^* \rightarrow$ продукты. (k_2)

Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости мономолекулярной реакции и определите порядок реакции при больших и малых концентрациях [A].

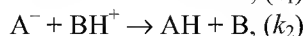
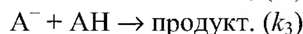
22-5. Для тримолекулярной реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ предложен следующий механизм:



$$2NO \rightleftarrows (NO)_2, \ (k_1, k_{-1})$$
$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2. \ (k_2)$$

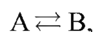
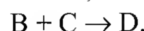
Определите порядок суммарной реакции, предполагая, что первая стадия – быстрая, а вторая – медленная.

22-6. Конденсация ацетона $(CH_3)_2CO$ в водном растворе катализируется основаниями, которые обратимо реагируют с ним с образованием карбаниона $C_3H_5O^-$. Карбанион реагирует с молекулой ацетона и дает продукт реакции. Упрощенный механизм выглядит так:


$$AH + B \to A^- + BH^+, \ (k_1)$$

$$A^- + BH^+ \to AH + B, \ (k_2)$$

$$A^- + AH \to \text{продукт}. \ (k_3)$$

Используя метод стационарных концентраций, найдите концентрацию карбаниона и выведите уравнение для скорости образования продукта.

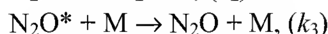
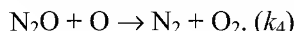
22-7. Составьте кинетические уравнения для следующего механизма газофазной реакции:


$$A \rightleftarrows B,$$

$$B + C \to D.$$

Определите скорость образования продукта в приближении квазистационарных концентраций. Покажите, что при высоких давлениях реакция может протекать по первому порядку, а при низких давлениях – по второму порядку.

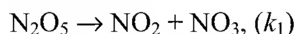
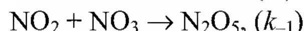
22-8. Химическая реакция $N_2O \to N_2 + 1/2O_2$ протекает по следующему механизму (M – инертная частица):

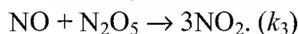

$$N_2O + M \to N_2O^* + M, \ (k_1)$$

$$N_2O^* \to N_2 + O, \ (k_2)$$

$$N_2O^* + M \to N_2O + M, \ (k_3)$$

$$N_2O + O \to N_2 + O_2. \ (k_4)$$

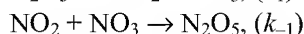
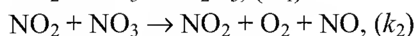
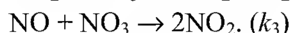
Считая концентрации N_2O^* и O стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O.

22-9. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота (V) по суммарному уравнению $2N_2O_5(г) \to 4NO_2(г) + O_2(г)$ при следующем механизме реакции:


$$N_2O_5 \to NO_2 + NO_3, \ (k_1)$$

$$NO_2 + NO_3 \to N_2O_5, \ (k_{-1})$$

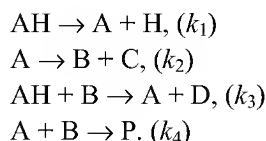
$$NO_2 + NO_3 \to NO_2 + O_2 + NO, \ (k_2)$$

$$NO + N_2O_5 \to 3NO_2. \ (k_3)$$

22-10. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота (V) по суммарному уравнению $2N_2O_5(г) \to 4NO_2(г) + O_2(г)$ при следующем механизме реакции:


$$N_2O_5 \to NO_2 + NO_3, \ (k_1)$$

$$NO_2 + NO_3 \to N_2O_5, \ (k_{-1})$$

$$NO_2 + NO_3 \to NO_2 + O_2 + NO, \ (k_2)$$

$$NO + NO_3 \to 2NO_2. \ (k_3)$$

Указание. Интермедиаты – NO и NO_3.

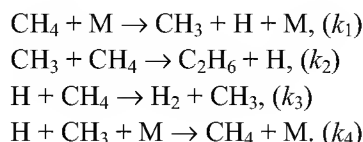
22-11. Дана схема цепной реакции:



$AH \to A + H$, (k_1)
$A \to B + C$, (k_2)
$AH + B \to A + D$, (k_3)
$A + B \to P$. (k_4)

Назовите стадии зарождения, развития и обрыва цепи. Используя метод квазистационарных концентраций, покажите, что образование продукта P описывается кинетическим уравнением первого порядка.

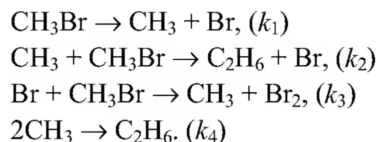
22-12. Дана кинетическая схема:



$CH_4 + M \to CH_3 + H + M$, ($k_1$)
$CH_3 + CH_4 \to C_2H_6 + H$, ($k_2$)
$H + CH_4 \to H_2 + CH_3$, (k_3)
$H + CH_3 + M \to CH_4 + M$. ($k_4$)

(M – инертная молекула). Используя метод квазистационарных концентраций, выразите скорость образования этана через концентрацию метана.

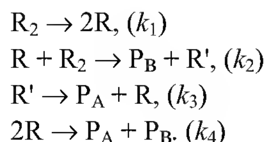
22-13. Реакция разложения бромметана $2CH_3Br \to C_2H_6 + Br_2$ может протекать по следующему механизму:



$CH_3Br \to CH_3 + Br$, (k_1)
$CH_3 + CH_3Br \to C_2H_6 + Br$, ($k_2$)
$Br + CH_3Br \to CH_3 + Br_2$, ($k_3$)
$2CH_3 \to C_2H_6$. (k_4)

Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

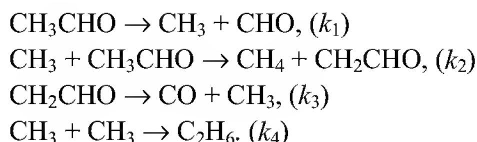
22-14. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:



$R_2 \to 2R$, (k_1)
$R + R_2 \to P_B + R'$, (k_2)
$R' \to P_A + R$, (k_3)
$2R \to P_A + P_B$. (k_4)

где R_2, P_A, P_B – устойчивые углеводороды, R и R' – радикалы. Найдите зависимость скорости разложения R_2 от концентрации R_2.

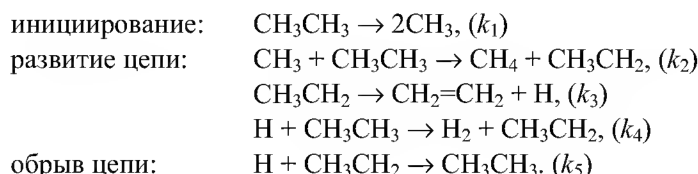
22-15. Дана кинетическая схема разложения ацетальдегида:



$CH_3CHO \to CH_3 + CHO$, (k_1)
$CH_3 + CH_3CHO \to CH_4 + CH_2CHO$, ($k_2$)
$CH_2CHO \to CO + CH_3$, (k_3)
$CH_3 + CH_3 \to C_2H_6$. (k_4)

Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования метана и скорости расходования ацетальдегида.

22-16. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса–Герцфельда, который включает следующие стадии:



инициирование: $CH_3CH_3 \to 2CH_3$, (k_1)

развитие цепи: $CH_3 + CH_3CH_3 \to CH_4 + CH_3CH_2$, ($k_2$)

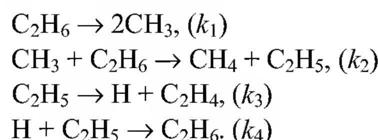
$CH_3CH_2 \to CH_2{=}CH_2 + H$, ($k_3$)

$H + CH_3CH_3 \to H_2 + CH_3CH_2$, ($k_4$)

обрыв цепи: $H + CH_3CH_2 \to CH_3CH_3$. ($k_5$)

Найдите уравнение для скорости образования этилена, если константа k_1 мала. Как можно изменить условия, чтобы изменился порядок?

22-17. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:



$C_2H_6 \to 2CH_3$, (k_1)

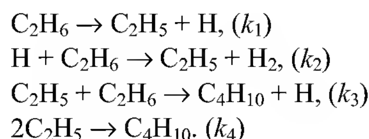
$CH_3 + C_2H_6 \to CH_4 + C_2H_5$, ($k_2$)

$C_2H_5 \to H + C_2H_4$, (k_3)

$H + C_2H_5 \to C_2H_6$. (k_4)

Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена.

22-18. Химическая реакция $2C_2H_6 \to C_4H_{10} + H_2$ протекает по следующему механизму:



$C_2H_6 \to C_2H_5 + H$, (k_1)

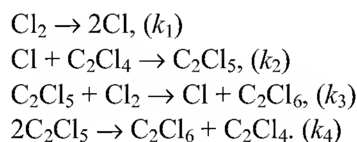
$H + C_2H_6 \to C_2H_5 + H_2$, ($k_2$)

$C_2H_5 + C_2H_6 \to C_4H_{10} + H$, ($k_3$)

$2C_2H_5 \to C_4H_{10}$. (k_4)

Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования бутана.

22-19. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4:



$Cl_2 \to 2Cl$, (k_1)

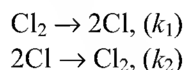
$Cl + C_2Cl_4 \to C_2Cl_5$, (k_2)

$C_2Cl_5 + Cl_2 \to Cl + C_2Cl_6$, ($k_3$)

$2C_2Cl_5 \to C_2Cl_6 + C_2Cl_4$. ($k_4$)

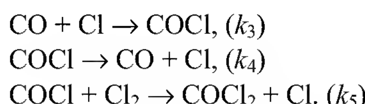
Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

22-20. Реакция образования фосгена $CO + Cl_2 \to COCl_2$ может протекать по следующему механизму:



$Cl_2 \to 2Cl$, (k_1)

$2Cl \to Cl_2$, (k_2)



$$CO + Cl \rightarrow COCl, (k_3)$$
$$COCl \rightarrow CO + Cl, (k_4)$$
$$COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl. (k_5)$$

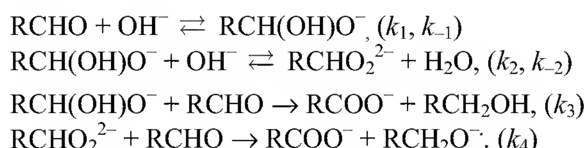
Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования фосгена.

22-21. При низких температурах скорость реакции $CO_{(г)} + NO_{2(г)} \rightarrow \rightarrow CO_{2(г)} + NO_{(г)}$ описывается кинетическим уравнением:

$$r = k\,[NO_2]^2.$$

Предложите возможный механизм для этой реакции.

22-22. Для реакции Канниццаро $2RCHO + OH^- \rightarrow RCOO^- + RCH_2OH$ предложен следующий механизм:



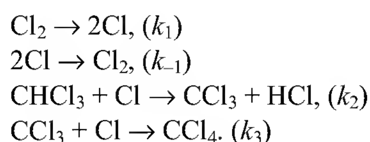
$$RCHO + OH^- \rightleftarrows RCH(OH)O^-, (k_1, k_{-1})$$
$$RCH(OH)O^- + OH^- \rightleftarrows RCHO_2^{2-} + H_2O, (k_2, k_{-2})$$
$$RCH(OH)O^- + RCHO \rightarrow RCOO^- + RCH_2OH, (k_3)$$
$$RCHO_2^{2-} + RCHO \rightarrow RCOO^- + RCH_2O^-. (k_4)$$

Найдите выражение для скорости образования соли карбоновой кислоты, используя квазиравновесное приближение для первых двух реакций. Чему равен порядок этой реакции:

а) при малой,

б) при большой концентрации щелочи?

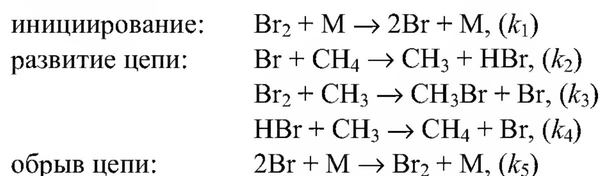
22-23. Скорость реакции $Cl_{2(г)} + CHCl_{3(г)} \rightarrow CCl_{4(г)} + HCl_{(г)}$ описывается кинетическим уравнением: $r = k\,[Cl_2]^{1/2}\,[CHCl_3]$. Для этой реакции был предложен механизм:



$$Cl_2 \rightarrow 2Cl, (k_1)$$
$$2Cl \rightarrow Cl_2, (k_{-1})$$
$$CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + HCl, (k_2)$$
$$CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4. (k_3)$$

Вторая и четвертая реакции – быстрые, третья – медленная. Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

22-24. Для реакции брома с метаном $Br_2 + CH_4 \rightarrow CH_3Br + HBr$ предложен механизм:

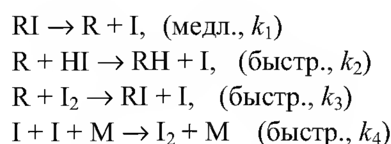


инициирование:	$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M, (k_1)$
развитие цепи:	$Br + CH_4 \rightarrow CH_3 + HBr, (k_2)$
	$Br_2 + CH_3 \rightarrow CH_3Br + Br, (k_3)$
	$HBr + CH_3 \rightarrow CH_4 + Br, (k_4)$
обрыв цепи:	$2Br + M \rightarrow Br_2 + M, (k_5)$

где M – любая молекула, константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для

скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости $k_1 - k_5$. Выведите приближенные выражения для скорости образования CH_3Br в начале и в конце реакции.

22-25. Реакция Бутлерова $RI + HI \to RH + I_2$ имеет экспериментальный второй порядок:



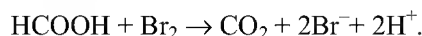
$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{\text{эксп}}[RI][HI].$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:

$RI \to R + I$, (медл., k_1)
$R + HI \to RH + I$, (быстр., k_2)
$R + I_2 \to RI + I$, (быстр., k_3)
$I + I + M \to I_2 + M$ (быстр., k_4)

(M – произвольная частица, уносящая избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода). Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать для того, чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Выразите экспериментальную константу скорости и энергию активации через соответствующие величины для отдельных стадий.

22-26. Окисление муравьиной кислоты бромом в водном растворе описывается суммарным уравнением:

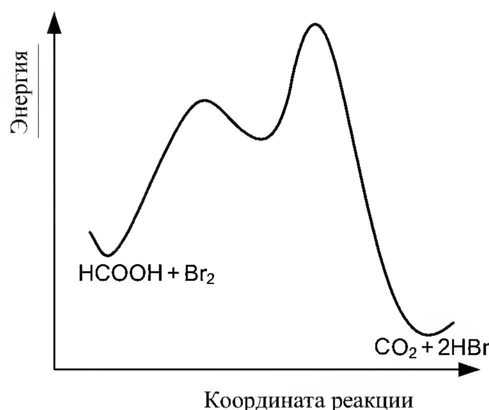


$$HCOOH + Br_2 \to CO_2 + 2Br^- + 2H^+.$$

Кинетические исследования показали, что скорость образования продуктов (r) зависит от концентраций следующим образом:

$$r = \frac{k \cdot [Br_2] \cdot [HCOOH]}{[H^+]}.$$

Энергетическая диаграмма этой реакции имеет вид:



Механизм реакции включает три элементарных стадии. Предложите механизм, согласующийся с кинетическим уравнением и с энергетической диаграммой. Выведите связь между общей константой скорости k и константами скорости элементарных стадий. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий?

§ 23. Катализ

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Катализ называют *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается. При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при *гетерогенном катализе* – в разных фазах.

Катализатор – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, т.е. энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией (рис. 23.1). В случае положительного катализа она уменьшается, а отрицательного – увеличивается. Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, а предэкспонен-

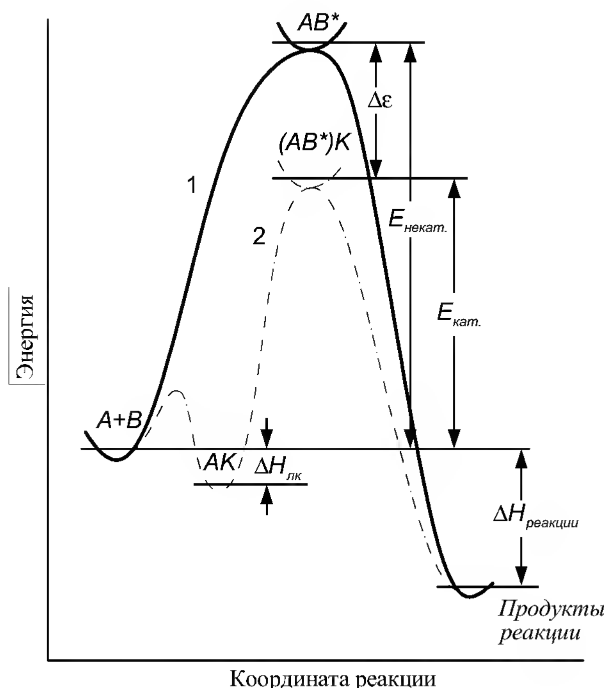


Рис. 23.1 *Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная – каталитической реакции. Тепловой эффект каталитической реакции – такой же, как и в отсутствие катализатора*

циальный множитель в уравнении Аррениуса (20.2) при добавлении катализатора изменяется не сильно, то отношение констант скорости катализируемой и некатализируемой реакций будет примерно равно:

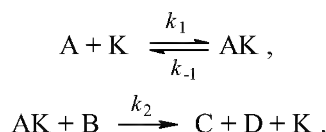
(23.1)
$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right).$$

Например, при $\Delta E \sim 40$ кДж·моль$^{-1}$ и $T = 300$ К, скорость реакции увеличится в $9\cdot 10^6$ раз.

Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и продуктов и не зависит от промежуточных стадий (закон Гесса), то катализатор не может повлиять ни на тепловой эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия (в случае обратимой реакции). В последнем случае катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

Гомогенный катализ

Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (K) с одним из реагирующих веществ и превращение этого комплекса в продукты реакции с высвобождением катализатора (рис. 23.1):



$$\mathrm{A} + \mathrm{K} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AK},$$

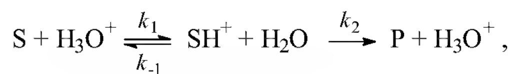
$$\mathrm{AK} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} + \mathrm{D} + \mathrm{K}.$$

Применение квазистационарного приближения к этой схеме (при условии $k_2 >> k_1$) позволяет выразить скорость образования продуктов через концентрации реагентов и катализатора:

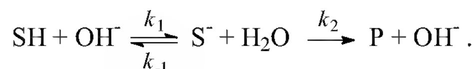
(23.2)
$$r = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{B}]}[\mathrm{K}].$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытными данными для многих реакций. Предельные формы этого уравнения обсуждаются в задаче 23-2.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые ионами H^+ (H_3O^+) или OH^-, относят к *специфическому кислотному* или *основному* катализу. Простейшие механизмы этих реакций включают обратимое взаимодействие субстрата (S) с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт (P):



специфический кислотный катализ



специфический основной катализ

Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ – для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Кинетику подобных реакций рассмотрим на примере специфического кислотного катализа (см. также пример 23-1). Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата:

$$r = k_2[\mathrm{SH^+}]. \tag{23.3}$$

В квазиравновесном приближении эту концентрацию можно выразить через константу основности субстрата[1]:

$$K_b = \frac{a_{\mathrm{SH^+}} a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{S}} a_{\mathrm{H_3O^+}}} = \frac{[\mathrm{SH^+}]}{[\mathrm{S}]} \frac{\gamma_{\mathrm{SH^+}}}{\gamma_{\mathrm{S}}} \frac{a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{H_3O^+}}}, \tag{23.4}$$

$$[\mathrm{SH^+}] = K_b[\mathrm{S}] \frac{\gamma_{\mathrm{S}}}{\gamma_{\mathrm{SH^+}}} \frac{a_{\mathrm{H_3O^+}}}{a_{\mathrm{H_2O}}} = K_b[\mathrm{S}]h_0, \tag{23.5}$$

где γ – коэффициенты активности, a – активности,

$$h_0 = \frac{\gamma_{\mathrm{S}}}{\gamma_{\mathrm{SH^+}}} \frac{a_{\mathrm{H_3O^+}}}{a_{\mathrm{H_2O}}} \tag{23.6}$$

– кислотность среды, определяемая с помощью индикатора с известным значением K_b. Чем больше значение h_0, тем сильнее протонирован субстрат. В разбавленном водном растворе все коэффициенты активности и активность воды равны 1, поэтому кислотность совпадает с концентрацией ионов гидроксония: $h_0 = [\mathrm{H_3O^+}]$.

Логарифм кислотности, взятый с обратным знаком, называют *функцией кислотности Гаммета*:

$$H_0 = -\lg h_0. \tag{23.7}$$

Эту величину используют для характеристики кислотности среды в концентрированных водных растворах, где активности значительно отличаются от концентраций. В разбавленных водных растворах функция кислотности совпадает с водородным показателем: $H_0 = \mathrm{pH}$.

---

[1] Константа K_b соответствует равновесию $\mathrm{S + H_3O^+ \rightleftarrows SH^+ + H_2O}$.

Текущая концентрация субстрата связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса: $[S]_0 = [S] + [SH^+]$. Учитывая это соотношение, а также уравнения (23.3) и (23.5), выражаем скорость каталитической реакции через начальную концентрацию субстрата:

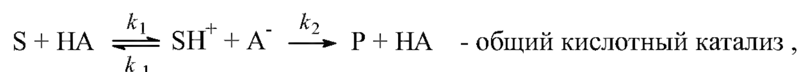
(23.8)
$$r = k[S]_0,$$

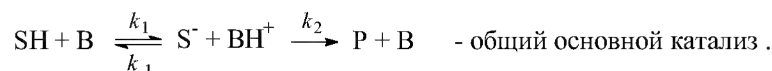
где эффективная константа скорости k зависит от кислотности среды h_0:

(23.9)
$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0}.$$

Измеряя константу скорости в растворах с разной кислотностью, можно определить значения k_2 и K_b.

Общий кислотный или *основной* катализ осуществляется кислотами (HA) или основаниями (B) Бренстеда:


$$S + HA \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + A^- \xrightarrow{k_2} P + HA$$ – общий кислотный катализ,


$$SH + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S^- + BH^+ \xrightarrow{k_2} P + B$$ – общий основной катализ.

В этом случае каталитический эффект зависит от природы кислоты или основания, служащих катализаторами. Эта зависимость определяется, главным образом, силой кислоты или основания. Для реакций общего кислотного или основного катализа с одним и тем же субстратом известны *корреляционные соотношения Бренстеда* между константами скорости каталитических реакций и константами кислотности (K_a) или основности (K_b) катализатора:

(23.10)
$$k_{HA} = \text{const} \cdot K_a^{\alpha},$$
$$k_B = \text{const} \cdot K_b^{\beta},$$

где α и β – эмпирические параметры, не превышающие 1 и постоянные для данной реакции.

При кинетическом анализе общего кислотного катализа наряду с каталитическим действием кислоты HA необходимо учитывать влияние ионов H_3O^+ и самой воды, поэтому кинетические уравнения имеют вид:

(23.11.а)
$$r = \left(k_{HA}[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O]\right)\cdot[S].$$

При постоянных pH и концентрации катализатора это уравнение описывает реакцию первого порядка. Аналогичное уравнение для общего основного катализа выглядит следующим образом:

(23.11.б)
$$r = \left(k_B[B] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{H_2O}[H_2O]\right)\cdot[SH].$$

Из соотношений (23.6) и (23.9) для специфического кислотного катализа следует, что константа скорости зависит от коэффициентов активности, которые, в свою очередь, определяются ионной силой раствора. Поэтому изменение ионной силы раствора может повлиять на скорость каталитической реакции. Это влияние называют *первичным солевым эффектом*[1]. Зависимость скорости реакции от ионной силы можно анализировать в рамках теории Дебая–Хюккеля (см. § 11).

Из соотношений (23.11) для общего кислотно-основного катализа видно, что скорость реакции зависит от концентрации кислоты или основания. Добавление к раствору одноименных ионов A^- или BH^+ приведет к смещению кислотно-основного равновесия и увеличению этих концентраций, поскольку

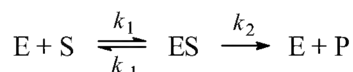
$$[\mathrm{HA}]=[\mathrm{A}^-]\cdot\left(\frac{[\mathrm{H}^+]}{K_a}\frac{\gamma_{\mathrm{H}^+}\gamma_{\mathrm{A}^-}}{\gamma_{\mathrm{HA}}}\right), \qquad \textbf{(23.12)}$$

что повлияет на константу скорости. Это явление называют *вторичным солевым эффектом*.

Ферментативный катализ

Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами*, или энзимами.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (*субстратом*, S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



$$\mathrm{E}+\mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E}+\mathrm{P}$$

Применение квазиравновесного приближения к этой схеме (при условии $k_2 \ll k_{-1}$) с учетом уравнения материального баланса $[\mathrm{E}] = [\mathrm{E}]_0 - [\mathrm{ES}]$ (индекс «0» обозначает начальную концентрацию) позволяет выразить скорость образования продукта через начальную концентрацию фермента и текущую концентрацию субстрата:

$$r=\frac{d[\mathrm{P}]}{dt}=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{S}+[\mathrm{S}]}, \qquad \textbf{(23.13.a)}$$

где $K_\mathrm{S} = k_{-1} / k_1 = [\mathrm{E}]\cdot[\mathrm{S}] / [\mathrm{ES}]$ – субстратная константа.

[1] Первичный солевой эффект характерен не только для каталитических реакций, но и для любых реакций с участием ионов в растворе.

При увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению: $r_{max} = k_2 \cdot [E]_0$. Скорость реакции связана с максимальной скоростью соотношением:

(23.13.б)
$$r = \frac{r_{max}[S]}{K_S + [S]}.$$

Обычно в эксперименте измеряют зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата: $r_0 = f([S]_0)$. Проведение таких измерений для ряда начальных концентраций позволяет определить параметры уравнения (23.13.б) – K_S и r_{max}.

Чаще всего для анализа кинетических схем ферментативного катализа используют метод стационарных концентраций ($k_2 >> k_1$). Применение этого метода к простейшей схеме катализа дает *уравнение Михаэлиса–Ментен*:

(23.14)
$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{r_{max}[S]}{K_M + [S]},$$

где $r_{max} = k_2 \cdot [E]_0$ – максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата), $K_M = \dfrac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ – *константа Михаэлиса*. (23.15)

Эта константа равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Типичные значения K_M – от 10^{-6} до 10^{-2} моль·л$^{-1}$ (табл. 23.1). Константу скорости k_2, которая характеризует активность фермента, иногда называют *числом оборотов* фермента. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени, и может изменяться в пределах от 0.5 до 10^6 с$^{-1}$ (табл. 23.2).

Таблица 23.1

Константы Михаэлиса некоторых ферментов

Фермент	Субстрат	Константа Михаэлиса K_M, мкмоль·л$^{-1}$
Химотрипсин	Ацетил-L-триптофанамид	5 000
Лизоцим	Гекса-N-ацетилглюкозамин	6
β-Галактозидаза	Лактоза	4 000
Карбоангидраза	CO_2	8 000
Пенициллиназа	Бензилпенициллин	50
Пируваткарбоксилаза	Пируват	400
	HCO_3^-	1 000
	АТФ	60
Аргинин-тРНК-синтетаза	Аргинин	3
	тРНК	0.4
	АТФ	300

Число оборотов некоторых ферментов **Таблица 23.2**

Фермент	Число оборотов k_2, $с^{-1}$
Карбоангидраза	600 000
3-Кетостероидизомераза	280 000
Ацетилхолинэстераза	25 000
β-Амилаза	18 000
Пенициллиназа	2 000
Лактатдегидрогеназа	1 000
Химотрипсин	100
ДНК полимераза I	15
Триптофансинтетаза	2
Лизоцим	0,5

Уравнение (23.14) можно записать в других координатах, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \qquad \textbf{(23.16.а)}$$

(координаты Лайнуивера–Берка) или

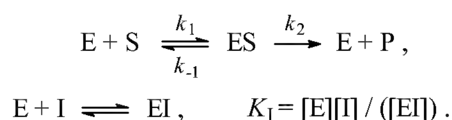
$$r = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r}{[S]}. \qquad \textbf{(23.16.б)}$$

(координаты Иди–Хофсти, см. пример 23-2).

Для определения параметров K_M и r_{max} по уравнениям (23.16.а) и (23.16.б) проводят серию измерений начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/r_0 - 1/[S]_0$ или $r_0 - r_0/[S]_0$.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием *ингибиторов* – веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Различают *конкурентное*, *неконкурентное* и смешанное ингибирование.

При конкурентном механизме ингибитор (I) конкурирует с субстратом за активные участки фермента (рис. 23.2). Как только ингибитор занимает активный центр фермента, субстрат уже не может связаться с последним. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P,$$

$$E + I \rightleftharpoons EI, \qquad K_I = [E][I]/([EI]).$$

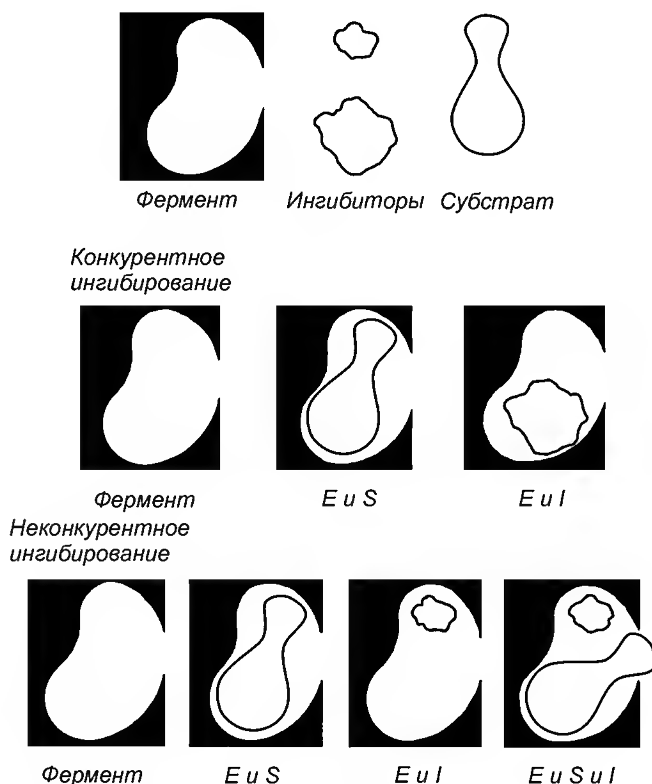


Рис. 23.2 *Схемы конкурентного и неконкурентного ингибирования*

Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексу EI с учетом уравнений материального баланса [E] + [ES] + [EI] = $[E]_0$ и [I] ≈ $[I]_0$ дает для скорости реакции уравнение типа (23.14):

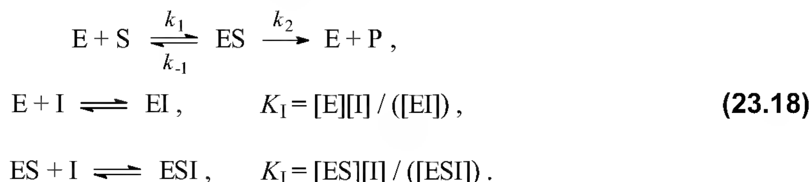
(23.17.а)
$$r = \frac{r_{max}[S]}{K_{M_{eff}} + [S]},$$

где эффективная константа Михаэлиса связана с исходной концентрацией ингибитора:

(23.17.б)
$$K_{M_{eff}} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) = K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right).$$

Величину K_I = [E]·[I] / [EI], которая представляет собой константу диссоциации комплекса фермента с ингибитором, называют *константой ингибирования*. Таким образом, при конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса, а максимальная скорость ферментативной реакции остается неизменной. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях субстрата он вытесняет ингибитор из активных центров фермента.

При неконкурентном механизме ингибитор обратимо связывает как фермент, так и промежуточный комплекс фермента с субстратом. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P,$$

$$E + I \rightleftharpoons EI, \qquad K_I = [E][I]/([EI]), \tag{23.18}$$

$$ES + I \rightleftharpoons ESI, \qquad K_I = [ES][I]/([ESI]).$$

где предполагается, что константы диссоциации комплексов EI и ESI одинаковы: [E]·[I] / [EI] = [ES]·[I] / [ESI] = K_I. Связывание субстрата с ферментом уже не зависит от присутствия ингибитора, однако до тех пор, пока ингибитор связан с ферментом, реакция происходить не может (рис. 23.2).

Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексам EI и ESI с учетом уравнений материального баланса [E] + [ES] + [EI] + [ESI] = $[E]_0$ и [I] ≈ $[I]_0$ дает для скорости реакции уравнение типа (23.14):

$$r = \frac{r_{\max_{eff}}[S]}{K_M + [S]}, \tag{23.19.а}$$

где эффективная максимальная скорость связана с начальной концентрацией ингибитора выражением:

$$r_{\max_{eff}} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \tag{23.19.б}$$

При неконкурентном ингибировании максимальная скорость реакции уменьшается, а константа Михаэлиса остается неизменной.

Смешанное ингибирование описывается более сложными кинетическими схемами. При смешанном ингибировании изменяются и константа Михаэлиса, и максимальная скорость ферментативной реакции.

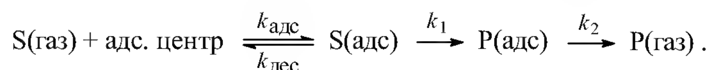
Гетерогенный катализ

В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий:

1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
2) обратимая адсорбция вещества;
3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
4) обратимая десорбция продуктов с поверхности;
5) диффузия продуктов реакции от поверхности в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция ⇄ десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



$$\text{S(газ)} + \text{адс. центр} \underset{k_{\text{дес}}}{\overset{k_{\text{адс}}}{\rightleftharpoons}} \text{S(адс)} \xrightarrow{k_1} \text{P(адс)} \xrightarrow{k_2} \text{P(газ)}\,.$$

На энергетическом профиле реакции, протекающей на поверхности катализатора, появляются дополнительные максимумы и минимумы (рис. 23.3), связанные с процессами адсорбции реагентов (**1** → **4**), десорбции продуктов (**5** → **6**) и химической реакции в адсорбционном слое (**4** → **5**). Кажущаяся энергия активации гетерогенной реакции $E_{\text{гет каж.}}$ меньше истинной энергии активации в адсорбционном слое $E_{\text{гет.ист.}}$ на величину теплового эффекта адсорбции реагента:

(23.20) $$E_{\text{гет.каж.}} = E_{\text{гет.ист.}} - |\Delta H_{\text{адс}}|.$$

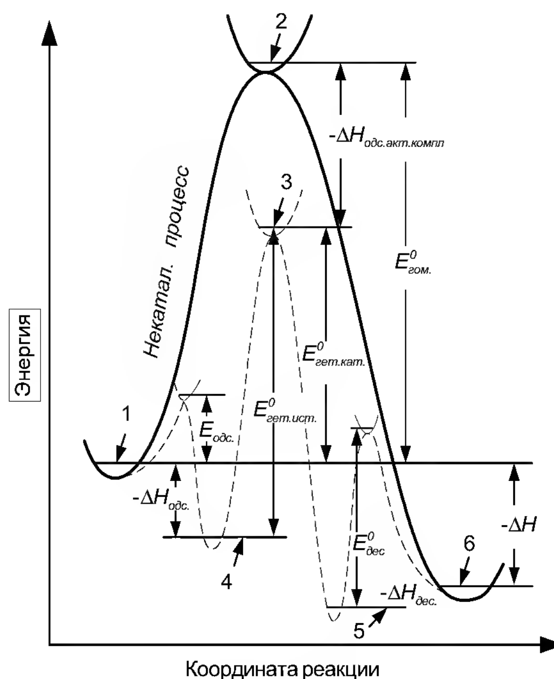
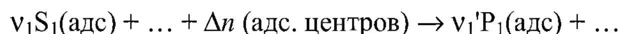


Рис. 23.3 *Изменение энергетического профиля гомогенной реакции при гетерогенном катализе. Сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная – каталитической реакции. 1 – реагенты, 2 – гомогенный активированный комплекс, 3 – адсорбированный активированный комплекс, 4 – адсорбированные реагенты, 5 – адсорбированные продукты, 6 – продукты в объеме*

В общем случае уравнение химической реакции на поверхности можно записать следующим образом:



$$\nu_1 S_1(\text{адс}) + \ldots + \Delta n\ (\text{адс. центров}) \to \nu_1' P_1(\text{адс}) + \ldots$$

Согласно закону действующих масс для гетерогенной реакции, скорость реакции пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами и свободными центрами:

$$r = k_1 \theta_{S_1}^{\nu_1} \ldots \theta_0^{\Delta n}, \qquad \textbf{(23.21)}$$

где степени заполнения θ при условии адсорбционного равновесия определяются по уравнению Ленгмюра (10.8):

$$\theta_{S_i} = \frac{K_{L,S_i} p_{S_i}}{1 + \sum\limits_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum\limits_k K_{L,P_k} p_{P_k}}, \qquad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum\limits_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum\limits_k K_{L,P_k} p_{P_k}} \qquad \textbf{(23.22)}$$

(K_L – константы адсорбционного равновесия, p – парциальные давления). Таким образом, скорость гетерогенной каталитической реакции определяется давлениями не только реагентов, но и продуктов реакции.

Применим уравнения (23.21) и (23.22) к простейшему случаю – реакции изомеризации на поверхности гетерогенного катализатора: S(адс) → P(адс). В этой реакции изомеризации свободные адсорбционные центры не участвуют ($\Delta n = 0$), поэтому скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности молекулами реагента:

$$r = k_1 \theta_S, \qquad \textbf{(23.23)}$$

а степень заполнения определяется по уравнению Ленгмюра:

$$\theta_S = \frac{K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}. \qquad \textbf{(23.24)}$$

Скорость реакции равна:

$$r = \frac{k_1 K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}. \qquad \textbf{(23.25)}$$

Рассмотрим предельные случаи полученного кинетического уравнения. Если адсорбционная способность реагента и продукта мала, $K_{L,S} p_S << 1$, $K_{L,P} p_P << 1$, то степень заполнения пропорциональна парциальному давлению реагента и реакция имеет первый порядок:

$$r = k_1 K_{L,S} p_S. \qquad \textbf{(23.26)}$$

При этом эффективная константа скорости включает два сомножителя, каждый из которых экспоненциально зависит от температуры:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{\text{гет.ист.}}}{RT}\right), \qquad \textbf{(23.27.а)}$$

$$K_{L,S} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{адс.}}}{RT}\right). \qquad \textbf{(23.27.б)}$$

Экспериментальная энергия активации складывается из энергии активации гетерогенной реакции и энтальпии адсорбции (которая обычно имеет отрицательное значение), что подтверждает уравнение (23.20)

Если же адсорбционная способность продукта мала, а реагента велика, $K_{L,P}p_P << 1 << K_{L,S}p_S$, то почти вся поверхность заполнена молекулами реагента, скорость реакции постоянна:

$$r = k_1$$

и реакция имеет нулевой порядок. Этот режим соответствует максимальной загрузке катализатора.

Кинетика двухсубстратных реакций на поверхности катализатора рассмотрена в примере 23-5.

ПРИМЕРЫ

Пример 23-1. Опишите кинетику реакции специфического кислотного катализа в разбавленном водном растворе, используя квазиравновесное приближение. Выразите скорость образования продукта через:

а) текущую,

б) исходную концентрацию субстрата.

Коэффициенты активности принять равными единице.

Решение. Скорость образования продукта пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата:

$$r = k_2[\mathrm{SH^+}].$$

В квазиравновесном приближении эту концентрацию можно выразить через константу основности субстрата:

$$[\mathrm{SH^+}] = K_b[\mathrm{S}][\mathrm{H_3O^+}]$$

(в разбавленном растворе коэффициенты активности принимаем равными 1). Отсюда следует, что скорость реакции прямо пропорциональна текущей концентрации субстрата, а реакция имеет второй порядок:

$$r = k_2K_b[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{S}].$$

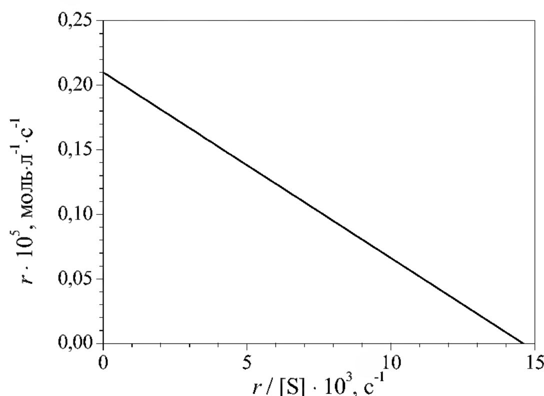
Текущая концентрация субстрата связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса:

$$[\mathrm{S}]_0 = [\mathrm{S}] + [\mathrm{SH^+}].$$

Если учесть связь [S] и $[\mathrm{SH^+}]$ через константу основности и выразить $[\mathrm{SH^+}]$ через $[\mathrm{S}]_0$, то получим следующее выражение для скорости реакции:

$$r = \frac{k_2K_b[\mathrm{H_3O^+}]}{1 + K_b[\mathrm{H_3O^+}]}[\mathrm{S}]_0.$$

Пример 23-2. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость гидролиза аденозинтрифосфата, катализируемого миозином, по следующим кинетическим данным:



Решение. Уравнение Михаэлиса-Ментен в данных координатах имеет вид (23.16.б), следовательно, точки пересечения с осями имеют координаты: (0; r_{max}) для оси ординат, (r_{max}/K_M; 0) для оси абсцисс. Первая точка пересечения дает значение $r_{max} = 2.1\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Вторая точка позволяет найти константу Михаэлиса:

$$r_{max}/K_M = 14.6\cdot10^{-3}\ \text{с}^{-1},\ K_M = 2.1\cdot10^{-6} / 14.6\cdot10^{-3} = 1.44\cdot10^{-4}\ \text{моль·л}^{-1}.$$

Пример 23-3. Ферментативная реакция ($K_M = 2.7\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3.1\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$). Концентрация субстрата равна $3.6\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. Сколько ингибитора понадобится для подавления реакции на 65%? Во сколько раз надо повысить концентрацию субстрата, чтобы уменьшить степень подавления до 25%?

Решение. 1) Конкурентное ингибирование описывается формулами (23.17) и (23.18). 65%-ное подавление реакции означает, что скорость ингибируемой реакции составляет 35% от скорости реакции в отсутствие ингибитора:

$$\frac{r_{max}[S]}{K_M\cdot\left(1+\frac{[I]_0}{K_I}\right)+[S]} = 0.35\cdot\frac{r_{max}[S]}{K_M+[S]},$$

откуда следует, что

$$K_M\cdot\left(1+\frac{[I]_0}{K_I}\right)+[S] = \frac{1}{0.35}\cdot(K_M+[S]).$$

В этой формуле известны значения K_M, K_I и [S]. Концентрация ингибитора равна:

$$[I]_0 = \frac{0.65}{0.35}\cdot K_I\cdot\left(\frac{[S]}{K_M}+1\right) = 6.5\cdot10^{-5}\ \text{моль·л}^{-1}.$$

Уменьшение степени ингибирования до 25% означает, что скорость ингибируемой реакции составляет 75% от нормальной:

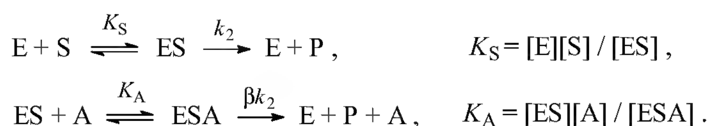
$$\frac{r_{\max}[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}\cdot\left(1+\dfrac{[\mathrm{I}]_0}{K_\mathrm{I}}\right)+[\mathrm{S}]}=0.75\cdot\frac{r_{\max}[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]},$$

где в данном случае известны K_M, K_I и $[\mathrm{I}]_0$. Отсюда можно выразить искомую концентрацию субстрата:

$$[\mathrm{S}]=\frac{K_\mathrm{M}\cdot\left(\dfrac{[\mathrm{I}]_0}{K_\mathrm{I}}+1-\dfrac{1}{0.75}\right)}{\dfrac{1}{0.75}-1}=1.4\cdot10^{-2}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Таким образом, для уменьшения степени ингибирования до 25% концентрацию субстрата надо увеличить в $1.4\cdot10^{-2} / 3.6\cdot10^{-4} = 40$ раз.

Пример 23-4. Простейшая схема активации ферментативной реакции описывается уравнениями:



где A – активатор, $\beta > 1$, K_S – константа диссоциации комплекса фермент–субстрат, K_A – константа диссоциации комплекса фермент–субстрат–активатор.

Используя квазиравновесное приближение для комплексов ES и ESA, определите параметры уравнения Михаэлиса–Ментен. Во сколько раз эффективная максимальная скорость больше максимальной скорости ферментативной реакции без активатора?

Решение. Для нахождения скорости реакции образования продукта запишем систему из четырех уравнений:

1) определение скорости,

2) материальный баланс по ферменту,

3)-4) константы двух квазиравновесий:

$$\begin{cases} r=\dfrac{d[\mathrm{P}]}{dt}=k_2[\mathrm{ES}]+\beta k_2[\mathrm{ESA}] \\ [\mathrm{E}]_0=[\mathrm{E}]+[\mathrm{ES}]+[\mathrm{ESA}] \\ [\mathrm{E}]=[\mathrm{ES}]\dfrac{K_\mathrm{S}}{[\mathrm{S}]} \\ [\mathrm{ESA}]=[\mathrm{ES}]\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}} \end{cases}$$

Подставляя концентрации фермента и комплекса ESA в выражение для начальной концентрации фермента, находим текущие концентрации комплексов ES и ESA:

$$[\mathrm{ES}]=\frac{[\mathrm{E}]_0}{\dfrac{K_\mathrm{S}}{[\mathrm{S}]}+1+\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}},$$

$$[\mathrm{ESA}]=[\mathrm{ES}]\frac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}.$$

С помощью этих концентраций выражаем скорость образования продукта:

$$r=k_2[\mathrm{ES}]+\beta k_2[\mathrm{ESA}]=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0}{\dfrac{K_\mathrm{S}}{[\mathrm{S}]}+1+\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}}\left(1+\beta\frac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}\right).$$

Максимальную скорости активируемой реакции находим, устремив [S] к бесконечности:

$$r_\mathrm{max}=k_2[\mathrm{E}]_0\frac{\left(1+\beta\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}\right)}{1+\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}}.$$

Эта скорость больше максимальной скорости неактивируемой реакции $k_2[\mathrm{E}]_0$ в $\dfrac{\left(1+\beta\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}\right)}{1+\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}}$ раз.

Подставляя r_max в r и приводя полученное выражение к виду: $r=\dfrac{r_\mathrm{max}[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]}$, находим аналог константы Михаэлиса для активируемой реакции:

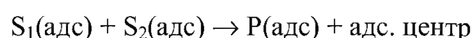
$$K_\mathrm{M}=\frac{K_\mathrm{S}}{1+\dfrac{[\mathrm{A}]}{K_\mathrm{A}}}.$$

Пример 23-5. Напишите кинетические уравнения для двухсубстратной реакции на поверхности катализатора. Рассмотрите два случая:

а) реакция протекает между двумя адсорбированными реагентами;

б) один из субстратов реагирует из газовой фазы.

Решение. а) Скорость химической реакции между двумя субстратами на поверхности

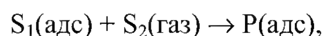


S_1(адс) + S_2(адс) → P(адс) + адс. центр

пропорциональна произведению их степеней заполнения, которые определяются уравнением Ленгмюра (23.22):

$$r = k\theta_{S_1}\theta_{S_2} = \frac{kK_{L,S_1}K_{L,S_2}p_{S_1}p_{S_2}}{\left(1 + K_{L,S_1}p_{S_1} + K_{L,S_2}p_{S_2} + K_{L,P}p_P\right)^2}.$$

б) Если один из субстратов реагирует непосредственно из газовой фазы:



$$S_1(\text{адс}) + S_2(\text{газ}) \rightarrow P(\text{адс}),$$

то скорость реакции пропорциональна степени заполнения одного субстрата и давлению другого и, с учетом уравнения Ленгмюра, кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = k\theta_{S_1}p_{S_2} = \frac{kK_{L,S_1}p_{S_1}p_{S_2}}{1 + K_{L,S_1}p_{S_1} + K_{L,P}p_P}.$$

ЗАДАЧИ

23-1. Докажите, что если бы катализатор влиял на положение химического равновесия, то можно было бы построить вечный двигатель второго рода, то есть полностью превращать теплоту химической реакции в работу в циклическом процессе.

23-2. При каких условиях уравнение (23.2) описывает кинетику реакции:

а) второго,

б) третьего порядка?

23-3. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации 190 кДж·моль$^{-1}$. В присутствии катализатора – паров иода – энергия активации уменьшается до 136 кДж·моль$^{-1}$. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии паров иода при 200 °С?

23-4. Представьте соотношение (23.9) между k и h_0 в линейной форме, позволяющей определить параметры k_2 и K_b с помощью линейной регрессии.

23-5. Опишите кинетику реакции специфического основного катализа в квазиравновесном приближении. Выразите скорость образования продукта через:

а) текущую,

б) исходную концентрацию субстрата.

Как зависит эффективная константа скорости от pH? Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.

23-6. Используя корреляционные соотношения Бренстеда для общего кислотного катализа, найдите связь между энергией активации каталитической реакции и энергией Гиббса ионизации катализатора.

23-7. Для радикальных реакций в газовой фазе экспериментально обнаружена линейная зависимость между энергией активации E и тепловым эффектом ΔH:

$$E = \alpha + \beta\Delta H.$$

Определите параметры этой зависимости для элементарных реакций паров натрия с хлорпроизводными метана, пользуясь следующими данными:

R–Cl	**Энергия связи R–Cl, кДж·моль$^{-1}$**	**Энергия активации реакции, RCl + Na → R + NaCl, кДж·моль$^{-1}$**
CH_3Cl	349	37.0
CH_2Cl_2	328	20.5
$CHCl_3$	308	8.4
CCl_4	286	0
NaCl	411	–

23-8. Для теоретического объяснения линейной зависимости $E = \alpha + \beta\Delta H$ (см. задачу 23-7) используют простую модель, в которой химическую реакцию рассматривают как движение частицы по координате реакции, причем зависимость энергии исходных веществ и продуктов реакции от этой координаты – линейная:

$$E_{\text{реаг}}(x) = a|x|,\ E_{\text{прод}}(x) = b|x - R| + \Delta H.$$

Найдите связь между параметрами α и β и параметрами модели a, b и R.

23-9. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов которой составляет 25000 с$^{-1}$. Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

23-10. Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Как по графику определить константу Михаэлиса?

23-11. Составьте систему кинетических уравнений для схемы Михаэлиса ферментативной реакции и численно решите ее при значениях параметров:

$k_1 = 0.83\cdot10^5$, $k_{-1} = 10^{-4}$, $k_2 = 10^4$, $[S]_0 = 1$, $[E]_0 = 10^{-4}$.

Постройте графики зависимости концентраций всех веществ от времени.

23-12. Найдите приближенное решение системы кинетических уравнений для схемы Михаэлиса в начальный период времени (в так называемом предстационарном состоянии) и определите зависимость концентрации продукта и комплекса ES от времени. Как связан период индукции с кинетическими константами и начальной концентрацией субстрата?

23-13. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0.035 моль·л$^{-1}$. Скорость реакции при концентрации субстрата 0.110 моль·л$^{-1}$ равна $1.15 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.

23-14. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль·л$^{-1}$	0.01	0.002	0.001	0.0005	0.00033
$r \cdot 10^6$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

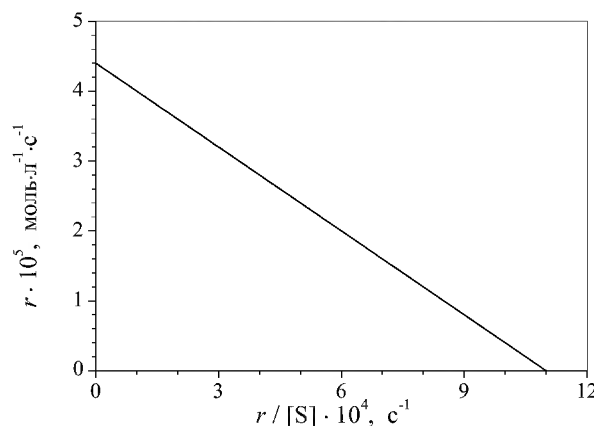
Определите константу Михаэлиса данной реакции.

23-15. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат была измерена для ряда концентраций субстрата:

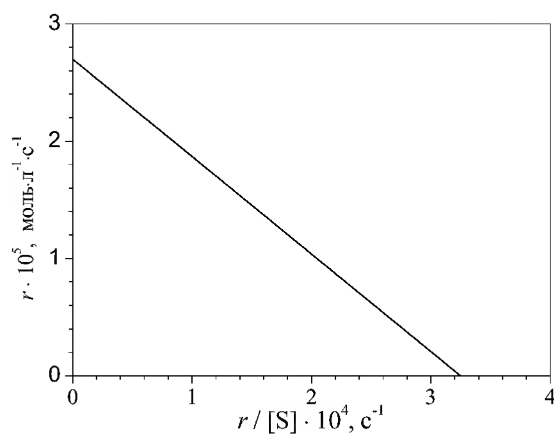
[S], моль·л$^{-1}$	0.050	0.017	0.010	0.005	0.002
r, мм^3·мин$^{-1}$	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

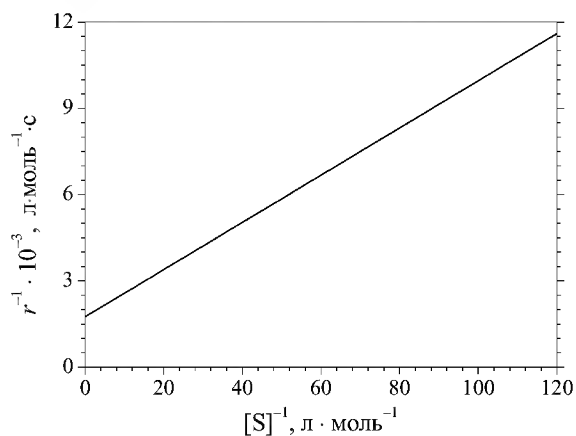
23-16. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического разложения гидроперекиси тетралина по следующим кинетическим данным:



23-17. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического окисления циклогексена *трет*-бутилпероксидом по следующим кинетическим данным:



23-18. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость гидролиза карбобензилоксиглицилфенилаланина под действием карбоксипептидазы по следующим кинетическим данным:



23-19. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого α-химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0$, M	$r_0 \cdot 10^6$, M·c^{-1}
0.200	4.57
0.124	3.83
0.124	3.84
0.091	3.33
0.091	3.31
0.071	2.97
0.071	2.93
0.060	2.67
0.060	2.74

23-20. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминомасляной кислоты, катализируемого α-химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

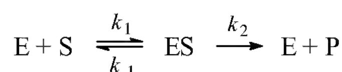
$[S]_0 \cdot 10^3$, М	$r_0 \cdot 10^7$, М·с$^{-1}$
2.24	4.25
2.24	4.31
1.49	3.52
1.49	3.60
1.12	3.10
1.12	3.12
0.90	2.71
0.90	2.77
0.75	2.45
0.75	2.40

23-21. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-норвалина, катализируемого α-химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^2$, М	$r_0 \cdot 10^7$, М·с$^{-1}$
4.00	9.70
4.00	10.0
2.00	7.77
2.00	7.85
1.33	6.51
1.33	6.41
1.00	5.50
1.00	5.51
0.80	4.80
0.80	4.76

23-22. Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора I (K_I = 2.9·10^{-4} моль·л$^{-1}$), необходимую для 90%-ного подавления ферментативной реакции.

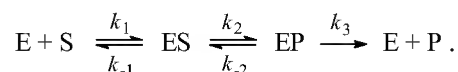
23-23. В некоторых случаях кинетические исследования ферментативных реакций проводят в условиях избытка фермента. Выведите уравнение Михаэлиса–Ментен, описывающее зависимость *начальной* скорости ферментативной реакции от *начальных* концентраций фермента и субстрата в системе



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

при условии, что концентрация фермента намного больше концентрации субстрата.

23-24. Рассмотрите механизм ферментативного катализа с двумя промежуточными комплексами:



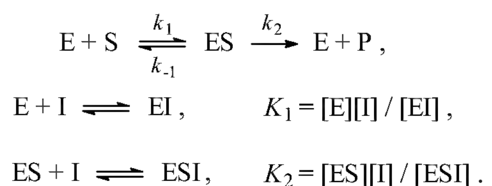
$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EP \xrightarrow{k_3} E + P\,.$$

Используя метод квазистационарных концентраций и уравнение материального баланса, покажите, что скорость реакции описывается уравнением типа Михаэлиса–Ментен (23.14). Найдите выражения для эффективной максимальной скорости и эффективной константы Михаэлиса через константы скорости отдельных стадий.

23-25. Запишите уравнения конкурентного и неконкурентного ингибирования в координатах Лайнуивера–Берка. Представьте эти уравнения в графическом виде для трех разных начальных концентраций ингибитора (включая $[I]_0 = 0$). Объясните, как можно определить константу ингибирования.

23-26. Запишите уравнения конкурентного и неконкурентного ингибирования в координатах $r_0 - r_0/[S]_0$. Представьте эти уравнения в графическом виде для трех разных начальных концентраций ингибитора (включая $[I]_0 = 0$). Объясните, как можно определить константу ингибирования.

23-27. Рассмотрите схему неконкурентного ингибирования с разными константами диссоциации комплексов:



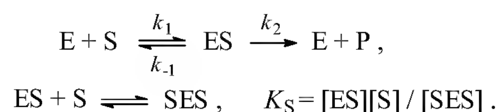
$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P\,,$$

$$E + I \rightleftharpoons EI\,, \qquad K_1 = [E][I] / [EI]\,,$$

$$ES + I \rightleftharpoons ESI\,, \qquad K_2 = [ES][I] / [ESI]\,.$$

Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для EI и ESI, найдите начальную скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции?

23-28. Рассмотрите схему субстратного ингибирования:

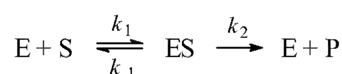


$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P\,,$$

$$ES + S \rightleftharpoons SES\,, \qquad K_S = [ES][S] / [SES]\,.$$

Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для SES, найдите скорость реакции и изобразите график зависимости скорости от концентрации субстрата.

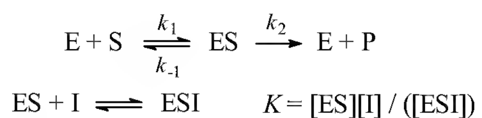
23-29. Антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Пусть добавление 3 мкмоль антибиотика вызывает выделение $2.0 \cdot 10^{-6}$ мкмоль фермента в 1.00 мл бактериальной суспензии. Считая, что данная реакция описывается схемой Михаэлиса–Ментен



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

с константами $K_M = 5.0 \cdot 10^{-5}$ М и $k_2 = 2.0 \cdot 10^3$ с$^{-1}$, рассчитайте время, необходимое для инактивации 50% антибиотика.

23-30. Простейшая схема бесконкурентного ингибирования описывается уравнениями:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$ES + I \rightleftharpoons ESI \qquad K = [ES][I] / ([ESI])$$

Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для ESI, найдите начальную скорость реакции r_0. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакции.

23-31. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$), скорость реакции уменьшилась на 60%. Концентрация субстрата равна $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, концентрация ингибитора $3.0 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30% от исходной при той же концентрации ингибитора?

23-32. При добавлении неконкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$), скорость реакции уменьшилась на 70%. Концентрация субстрата равна $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, концентрация ингибитора $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. При какой концентрации ингибитора скорость реакции составит 35% от исходной?

23-33. α-Кетоглутарат – конкурентный ингибитор реакции окисления N-метил-L-глутамата, катализируемой N-метилглутамат-дегидрогена-

зой. Определите константу диссоциации комплекса фермент-ингибитор. Экспериментальные данные о влиянии α-кетоглутарата на кинетику окисления N-метил-L-глутамата:

[α-кетоглутарат]·10^4, М	**$[S]_0 \cdot 10^4$, М**	**$r_0 \cdot 10^6$, М·мин$^{-1}$**
0	1.00	1.67
	0.625	1.43
	0.500	1.33
	0.417	1.25
	0.264	1.00
0.6	1.67	1.67
	1.00	1.43
	0.625	1.18
	0.500	1.04
	0.330	0.83
3.0	5.00	1.56
	1.67	1.00
	1.00	0.77
	0.667	0.57
	0.500	0.45

23-34. Бензоат 1,2,5-триметилпиперидола-4 (β-изомер) ингибирует гидролиз бутирилхолина, катализируемый холинэстеразой. Определите тип ингибирования и рассчитайте константу диссоциации комплекса фермент-ингибитор. Экспериментальные данные:

[I]·10^5, М	**$[S]_0 \cdot 10^4$, М**	***r*, усл. ед.**
0	10.00	5.55
	2.50	4.45
	0.91	2.94
	0.50	2.09
0.5	10.00	4.77
	2.50	3.78
	0.91	2.56
	0.50	1.79
1.0	10.00	4.00
	2.50	3.18
	0.91	2.16
	0.50	1.49
2.0	10.00	2.86
	2.50	2.28
	0.91	1.52
	0.50	1.06
3.0	10.00	2.38
	2.50	1.85
	0.91	1.24
	0.50	0.87

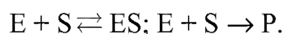
23-35. Известны два простых механизма ферментативного катализа, включающие образование фермент-субстратного комплекса:

1) схема Михаэлиса (реакционноспособный комплекс):



$$E + S \rightleftarrows ES \rightarrow E + P;$$

2) схема Анри (инертный комплекс):



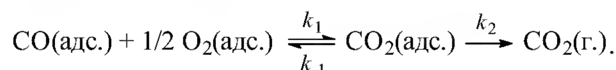
$$E + S \rightleftarrows ES;\ E + S \rightarrow P.$$

Обе схемы приводят к одной и той же зависимости начальной скорости от начальной концентрации субстрата. Различить эти схемы можно только по кинетическим кривым. Определите зависимости концентрации продукта от времени для механизмов Михаэлиса и Анри. Изобразите качественно эти зависимости на одном графике.

23-36. Основываясь на уравнении (23.25), рассмотрите кинетику гетерогенной реакции изомеризации в случае слабой адсорбции субстрата и сильной адсорбции продукта. Какой порядок имеет реакция в этом случае? Найдите выражение для экспериментально наблюдаемой энергии активации.

23-37. При каких условиях двухсубстратная реакция, рассмотренная в примере 23-5а, имеет общий нулевой порядок?

23-38. Каталитическое окисление CO на однородной поверхности Pd протекает следующим образом:



$$CO(адс.) + 1/2\ O_2(адс.) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CO_2(адс.) \xrightarrow{k_2} CO_2(г.).$$

Равновесие на поверхности устанавливается быстро. Вторая стадия – медленная. Используя уравнение Ленгмюра для многокомпонентной адсорбции (23.22), выведите формулу для зависимости скорости реакции образования газообразного CO_2 от парциальных давлений всех участников реакции.

§ 24. Фотохимические реакции

Многие химические реакции происходят под действием электромагнитного излучения. Как мы видели в § 15, различные виды излучения способны активизировать разные виды движения в молекуле – вращательное, колебательное, электронное. Энергия одного кванта излучения связана с длиной волны λ соотношением:

(24.1.а)
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где ν – частота излучения, h – постоянная Планка, c – скорость света. Один моль квантов света иногда называют *эйнштейном*. В спектроско-

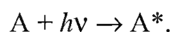
пии и в атомной физике в качестве единиц энергии используют «обратные сантиметры», $см^{-1}$. Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением:

$$E = \frac{1}{\lambda}. \qquad \textbf{(24.1.б)}$$

Характеристики основных видов электромагнитного излучения приведены в таблице П-14 в Приложении III. Для возбуждения большинства фотохимических реакций используют видимое или УФ излучение.

Согласно первому закону фотохимии (Гротгус (1817), Дрепер (1830)), фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом. Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн (1912): каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Этот закон нарушается в сильных световых полях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

При поглощении видимого или УФ света молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



$$A + h\nu \rightarrow A^*.$$

Возбужденная молекула может испытывать последующие превращения – *первичные фотофизические и фотохимические процессы*.

Первичные фотофизические процессы (рис. 24.1):

1. Колебательная релаксация – безызлучательный процесс, который приводит к рассеиванию (диссипации) колебательной энергии по внутренним степеням свободы в данном электронном состоянии. Колебательная релаксация происходит за время $10^{-11} – 10^{-12}$ с.

2. *Флуоресценция* – излучательный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например синглет-синглет. При испускании света происходит переход в исходное электронное состояние:



$$A^* \rightarrow A + h\nu_f.$$

Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого в первичном процессе света: $\nu_f \le \nu$. Время жизни первого синглетного состояния, из которого происходит флуоресценция, составляет обычно $10^{-8} – 10^{-9}$ с.

3. Внутренняя конверсия – безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности.

4. Интеркомбинационная конверсия – безызлучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности, например синглет – триплет.

5. *Фосфоресценция* – излучательный переход между состояниями разной мультиплетности. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо дольше, чем синглетные: время жизни составляет $10^{-6} - 10^{2}$ с.

Правило Каша: флуоресценция (фосфоресценция) происходит с низшего возбужденного уровня (первого синглетного или низшего триплетного).

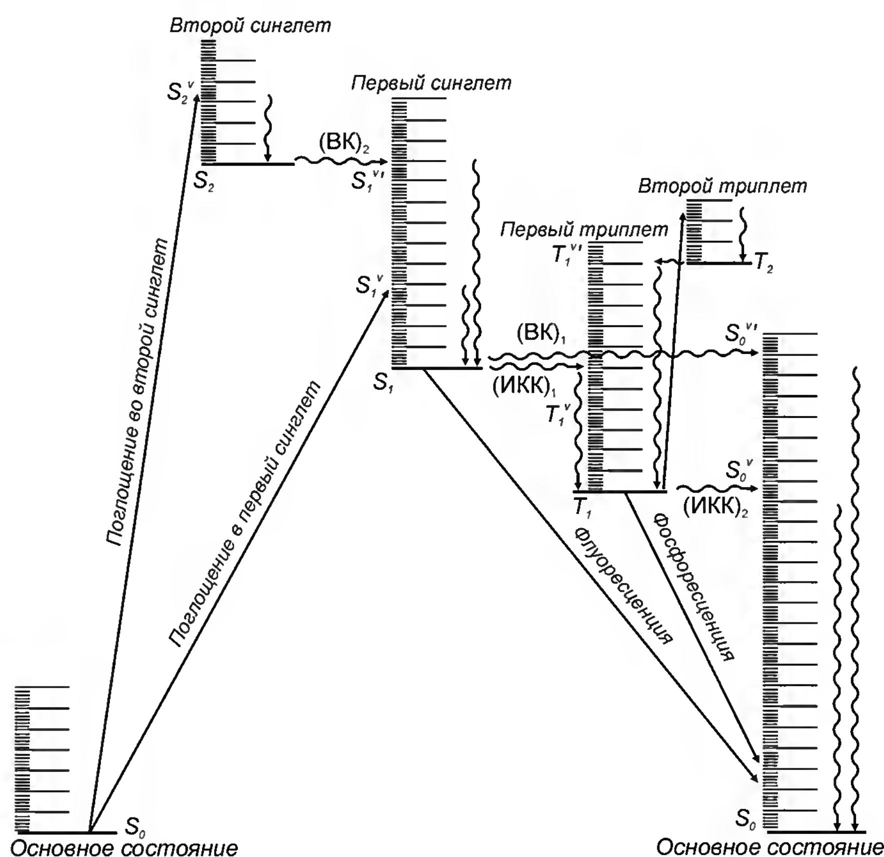


Рис. 24.1 *Возбужденные состояния типичной органической молекулы и первичные фотофизические процессы. S – синглетные состояния, T – триплетные. Излучательные переходы обозначены прямыми стрелками, безызлучательные – волнистыми. ВК – внутренняя конверсия, ИКК – интеркомбинационная конверсия. Буквы v и v' обозначают колебательно возбужденные уровни*

Первичные фотохимические процессы

Поглощение света может привести к разнообразным химическим превращениям электронно-возбужденной молекулы. Основные типы первичных фотохимических процессов перечислены в табл. 24.1.

Первичные фотохимические реакции **Таблица 24.1**

Название	Пример
Диссоциация на радикалы	$RCHO \to R + CHO$
Диссоциация на молекулы	$RCHO \to RH + CO$
Внутримолекулярная перегруппировка	$C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$ → $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$
Изомеризация	*цис*-RCH=CHR → *транс*-RCH=CHR
Отрыв атома водорода	$(C_6H_5)_2CO + RH \to (C_6H_5)_2COH + R$
Димеризация	O + O → O O + O O
Ионизация	$A^* \to A^+ + e$
Внешний перенос электрона	$[Fe(CN)_6]^{4-} \to [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$
Внутренний перенос электрона	Реакции типа $DBA \to D^+BA^-$ (D – донор, B – мостик, A – акцептор электрона)

Эффективность фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}. \qquad \textbf{(24.2)}$$

Все фотохимические реакции по значению квантового выхода можно разбить на три группы.

1. $\varphi = 1$, например образование бромциклогексана или перекиси водорода.

2. $\varphi < 1$, например разложение ацетона (см. задачу 24-4) или аммиака. Такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что в результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы, и фотохимическая реакция на этом заканчивается.

3. Если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например, свободных радикалов, то возможны *вторичные процессы* – цепные реакции или рекомбинация. В этом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно

превышать 1. Высокие значения квантового выхода ($\varphi > 1$) свидетельствуют о протекании цепной реакции. Например, для фотохимической реакции водорода с хлором квантовый выход составляет $10^4 \div 10^6$. Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций в газовой фазе и в растворе приведены в табл. 24.2.

Таблица 24.2 **Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций**

Реакция	Условия	Длина волны, нм (поглощающее в-во)	Квантовый выход
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	газовая фаза	300 – 500 (Cl_2)	$10^4 \div 10^6$
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	–/–	400 – 436 (Cl_2)	10^3
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	–/–	500 – 578 (Br_2)	$0 \div 2$
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	–/–	207 – 254 (HBr)	2
$3/2\ O_2 \rightarrow O_3$	–/–	207 – 254 (O_2)	2
$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$	–/–	172 (O_2)	1
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	–/–	200 – 220 (NH_3)	$0.14 \div 0.2$
$(CH_3)_2CO \rightarrow CO + C_2H_6$	–/–	313 (ацетон)	0.2
$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$	р-р в H_2O	366 – 436 (HClO)	2
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	–/–	275 – 366 (H_2O_2)	$20 \div 500$
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	–/–	185 – 230 (CH_3COOH)	0.5

Поглощение монохроматического пучка света однородной средой подчиняется закону Ламберта–Бера:

(24.3.а) $$I = I_0 \cdot \left(1 - e^{-kcl}\right),$$

где I_0 – интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света, I – интенсивность поглощенного света, k – коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя, c – молярная концентрация вещества.

Этот же закон выражают в логарифмическом виде:

(24.3.б) $$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \varepsilon c l .$$

Молярный коэффициент поглощения (экстинкции) ε пропорционален коэффиценту k: $\varepsilon = k / \ln(10)$. Величину в левой части этого уравнения называют *оптической плотностью* и обозначают буквой A (от англ. *absorbance* – поглощение). Знаменатель под знаком логарифма описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют *коэффициентом пропускания*, T.

(24.4.а) $$T = \frac{I_0 - I}{I_0},$$

(24.4.б) $$A = -\lg T.$$

Согласно *закону Вант-Гоффа*, количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света. Из законов Ламберта–Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \varphi \cdot I_0 \cdot \left(1 - e^{-kcl}\right), \quad (24.5)$$

где φ – квантовый выход реакции.

Если толщина поглощающего слоя мала, $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

$$r = (\varphi I_0 kl) \cdot c\,. \quad (24.6)$$

Если же толщина поглощающего света велика, $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0, т.е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

$$r = \varphi I_0\,. \quad (24.7)$$

Фотохимические реакции значительно отличаются от обычных, термических. Во-первых, в термических реакциях участвуют молекулы с равновесным распределением по энергии, при этом доля молекул, обладающих достаточным запасом энергии для преодоления энергетического барьера реакции, регулируется только температурой. В фотохимических реакциях степень возбуждения зависит в первую очередь от характеристик светового излучения – интенсивности, которая определяет число возбужденных молекул, и длины волны, которая задает энергию возбуждения.

Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по совершенно другим путям, чем термические, за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии (см. задачу 24-16).

Кинетика фотохимических реакций описывается обычными дифференциальными уравнениями, выражающими закон действующих масс. Отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью поглощенного света – см. (24.7). Квантовый выход первичных фотопроцессов не зависит от температуры.

ПРИМЕРЫ

Пример 24-1. Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты в CCl_4. Среднее количество поглощенной энергии $1.919 \cdot 10^{-3}$ Дж·с$^{-1}$. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на $3.83 \cdot 10^{19}$ молекул.

Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

Решение. В результате реакции поглотилось

$$1.919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1.73 \text{ Дж}$$

световой энергии. Энергия одного моля квантов составляет

$$E = N_A hc / \lambda = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 436 \cdot 10^{-9} = 2.74 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

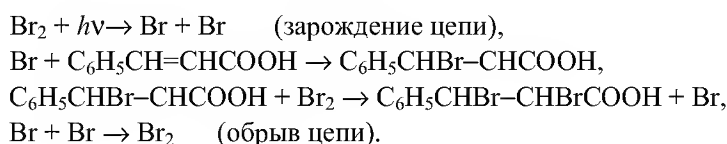
Число молей поглощенных квантов света:

$$n(h\nu) = 1.73 / 2.74 \cdot 10^5 = 6.29 \cdot 10^{-6}.$$

Квантовый выход реакции равен

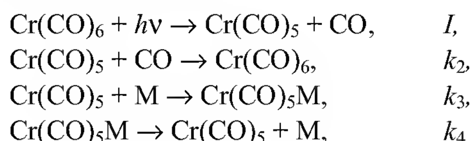
$$\varphi = n(Br_2) / n(h\nu) = (3.83 \cdot 10^{19} / 6.02 \cdot 10^{23}) / 6.29 \cdot 10^{-6} = 10.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим:



$Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br$ (зарождение цепи),
$Br + C_6H_5CH{=}CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHBr{-}CHCOOH$,
$C_6H_5CHBr{-}CHCOOH + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr{-}CHBrCOOH + Br$,
$Br + Br \rightarrow Br_2$ (обрыв цепи).

Пример 24-2. Фотолиз $Cr(CO)_6$ в присутствии вещества M может протекать по следующему механизму:



$Cr(CO)_6 + h\nu \rightarrow Cr(CO)_5 + CO$, I,
$Cr(CO)_5 + CO \rightarrow Cr(CO)_6$, k_2,
$Cr(CO)_5 + M \rightarrow Cr(CO)_5M$, k_3,
$Cr(CO)_5M \rightarrow Cr(CO)_5 + M$, k_4.

Предполагая, что интенсивность поглощенного света мала: $I << k_4[Cr(CO)_5M]$, найдите фактор f в уравнении

$$d[Cr(CO)_5M]/dt = -f[Cr(CO)_5M].$$

Покажите, что график зависимости $1/f$ от [M] – прямая линия.

Решение. Применим приближение квазистационарных концентраций к промежуточному продукту $Cr(CO)_5$:

$$\frac{d[Cr(CO)_5]}{dt} = 0 = \varphi I - k_2[Cr(CO)_5][CO] - k_3[Cr(CO)_5][M] + k_4[Cr(CO)_5M].$$

Из этого выражения можно найти квазистационарную концентрацию $[Cr(CO)_5]$:

$$[Cr(CO)_5] = \frac{\varphi I + k_4[Cr(CO)_5M]}{k_2[CO] + k_3[M]} \approx \frac{k_4[Cr(CO)_5M]}{k_2[CO] + k_3[M]}.$$

Скорость образования продукта реакции $Cr(CO)_5M$ равна:

$$\frac{d[Cr(CO)_5M]}{dt} = k_3[Cr(CO)_5][M] - k_4[Cr(CO)_5M].$$

Подставляя квазистационарную концентрацию $[Cr(CO)_5]$, находим:

$$\frac{d[Cr(CO)_5M]}{dt} = -f[Cr(CO)_5M],$$

где фактор f определяется следующим образом:

$$f = \frac{k_2 k_4[CO]}{k_2[CO] + k_3[M]}.$$

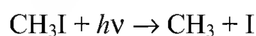
Обратная величина $1/f$ линейно зависит от [M]:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_3}{k_2 k_4[CO]} \cdot [M].$$

ЗАДАЧИ

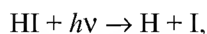
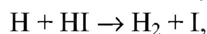
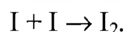
24-1. Энергия активации фотохимической реакции равна 30 ккал·моль$^{-1}$. Какова должна быть минимальная длина волны света для того, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота этого света?

24-2. Энергия связи C–I в молекуле CH_3I составляет 50 ккал·моль$^{-1}$. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

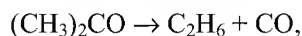

$$CH_3I + h\nu \to CH_3 + I$$

при действии на CH_3I УФ света с длиной волны 253.7 нм?

24-3. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по механизму:


$$HI + h\nu \to H + I,$$

$$H + HI \to H_2 + I,$$

$$I + I \to I_2.$$

24-4. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции


$$(CH_3)_2CO \to C_2H_6 + CO,$$

протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощенной энергии $4.40 \cdot 10^{-3}$ Дж·с$^{-1}$; время облучения 7 ч; температура реакции 56.7 °С; начальное давление 766.3 Торр; конечное давление 783.2 Торр.

24-5. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления излучения равна $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

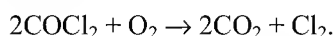
24-6. Вычислите максимально возможный выход углеводов с 1 га зеленых насаждений в течение лета. Исходные данные: солнечная энергия 1.0 кал·см$^{-2}$·мин$^{-1}$; летний день 8 ч; в область поглощения хлорофилла (400 ÷ 650 нм, средняя длина волны 550 нм) попадает 1/3 излучения; квантовый выход 0.12 единиц H_2CO на фотон.

24-7. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0.14. Рассчитайте энергию света (кал), необходимую для разложения 1 г аммиака?

24-8. В фотохимической реакции $A \to 2B + C$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0.300 моль вещества А образовалось $2.28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

24-9. В фотохимической реакции $H_2 + Cl_2 \to 2HCl$ квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0.240 моль Cl_2 образовалось $2.98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl. Сколько фотонов поглотил хлор?

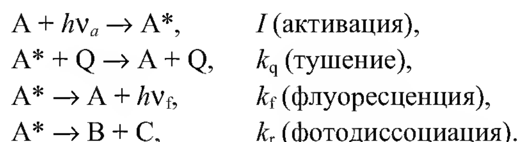
24-10. Фотохимическое окисление фосгена под действием УФ излучения описывается уравнением:



$$2COCl_2 + O_2 \to 2CO_2 + Cl_2.$$

Поглощение $4.4 \cdot 10^{18}$ квантов света (λ = 253.7 нм) вызвало превращение $1.31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции.

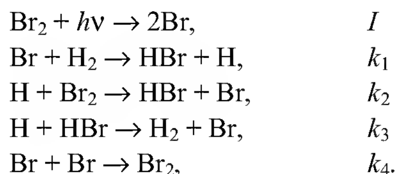
24-11. Интенсивность флуоресценции может изменяться в присутствии посторонних веществ. Это явление называют тушением флуоресценции. Простейший механизм тушения выглядит следующим образом:



$A + h\nu_a \to A^*$,	I (активация),
$A^* + Q \to A + Q$,	k_q (тушение),
$A^* \to A + h\nu_f$,	k_f (флуоресценция),
$A^* \to B + C$,	k_r (фотодиссоциация).

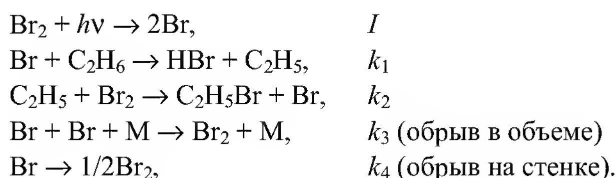
Используя приближение квазистационарных концентраций, найдите зависимость интенсивности флуоресценции в присутствии тушителя от концентрации тушителя. Определите квантовый выход фотодиссоциации. *Указание*: $I_f = k_f[A^*]$.

24-12. Определите скорость фотохимической реакции образования бромоводорода из простых веществ, протекающей по следующему цепному механизму:



$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br, \qquad I$$
$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H, \qquad k_1$$
$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br, \qquad k_2$$
$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br, \qquad k_3$$
$$Br + Br \rightarrow Br_2, \qquad k_4.$$

24-13. Реакция фотохимического бромирования этана протекает по следующему механизму:



$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br, \qquad I$$
$$Br + C_2H_6 \rightarrow HBr + C_2H_5, \qquad k_1$$
$$C_2H_5 + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + Br, \qquad k_2$$
$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M, \qquad k_3 \text{ (обрыв в объеме)}$$
$$Br \rightarrow 1/2Br_2, \qquad k_4 \text{ (обрыв на стенке).}$$

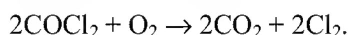
Определите скорость образования бромэтана в предположении, что обрыв происходит только:

а) в объеме;

б) на стенке.

24-14. Фотохимическое хлорирование хлороформа в газовой фазе следует закону скорости $d[CCl_4]/dt = k[Cl_2]^{1/2}I_0^{1/2}$. Предложите механизм, который приведет к этому закону скорости при очень высоких давлениях хлора.

24-15. Фотохимическое окисление фосгена, сенсибилизированного хлором, описывается суммарным уравнением:



$$2COCl_2 + O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2Cl_2.$$

Скорость этой реакции зависит от концентраций следующим образом:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k_1 I_0 [COCl_2]}{1 + \frac{k_2[Cl_2]}{[O_2]}},$$

где I_0 – интенсивность света.

Квантовый выход реакции – около 2. Известно, что в ходе реакции образуются свободные радикалы ClO и COCl. Предложите механизм реакции, объясняющий эти экспериментальные данные.

24-16. Один из самых изучаемых объектов в фотохимии за последние 60 лет – 1,2-дифенилэтилен, или стильбен. Термическую и фотохимическую изомеризацию стильбена можно описать с помощью одномерной модели, в которой энергия молекулы в разных электронных состояниях рассматривается как функция угла θ, описывающего поворот одной из фенильных групп вокруг двойной связи (θ = 0° соответствует *цис*-конфигурации, θ = 180° – *транс*-конфигурации, θ = 90° – переходному

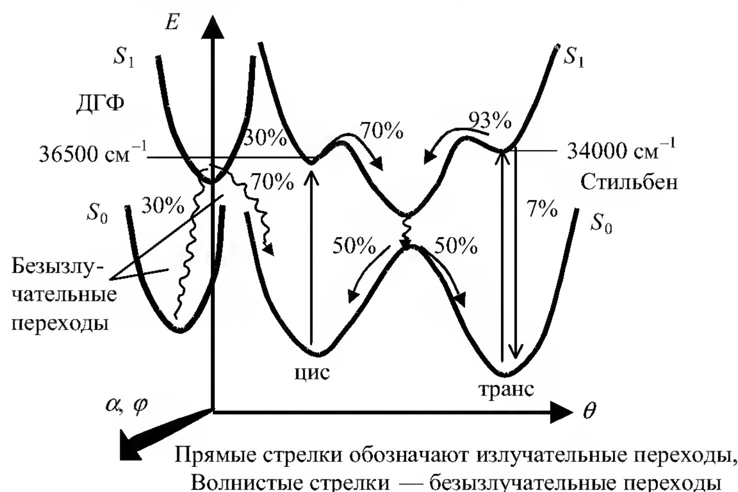
состоянию). Энергия стильбена в основном электронном состоянии S_0 описывается функцией:

$$E(\theta) = 15300\sin^2(\theta) + 800\cos^2(\theta/2)$$

(E выражена в $см^{-1}$).

Рассчитайте энергии активации (в кДж·$моль^{-1}$) термических реакций превращения *цис*-стильбена в *транс*-стильбен и обратно. Определите мольные доли *цис*- и *транс*-стильбена в равновесной смеси, полученной при нагревании *цис*-изомера до 380 °С.

Фотохимическая изомеризация стильбена происходит через возбужденное электронное состояние S_1, которое может быть получено при поглощении света как *цис*-, так и *транс*-изомером. Используя энергетическую диаграмму, рассчитайте длины волн, при которых наблюдаются максимумы в спектрах поглощения *цис*- и *транс*-стильбена.



Прямые стрелки обозначают излучательные переходы,
Волнистые стрелки — безызлучательные переходы

На энергетической диаграмме приведены возможные излучательные и безызлучательные переходы, происходящие при фотовозбуждении стильбена, и указаны их вероятности. Определите квантовые выходы фотохимических реакций:

а) *цис*-стильбен → *транс*-стильбен;

б) *транс*-стильбен → *цис*-стильбен;

в) *цис*-стильбен → продукт циклизации (дигидрофенантрен).

§ 25. Теории химической кинетики

Основная задача теорий химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции. Мы рассмотрим две простейшие теории кинетики – теорию активных столкновений и теорию активированного комплекса.

Теория активных столкновений

а) Бимолекулярные реакции

В *теории активных столкновений* (ТАС) скорость бимолекулярной реакции связывают с числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Предполагается, что столкновение приводит к реакции, если выполняются два условия:

1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации E_A;
2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

В кинетической теории газов получено выражение для числа двойных столкновений молекул X с молекулами Y в единицу времени в единице объема:

$$Z_{XY} = \sigma \cdot \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2} n_X n_Y, \quad (25.1)$$

где σ – *сечение столкновения* (имеет размерность площади), M_X и M_Y – молярные массы веществ, T – температура, n_X и n_Y – число молекул в единице объема. Если между молекулами газа нет взаимодействия и молекулы считаются твердыми сферами, то сечение столкновения выражается через радиусы молекул:

$$\sigma = \pi (r_X + r_Y)^2. \quad (25.2)$$

Притяжение между молекулами увеличивает сечение столкновения: $\sigma > \pi(r_X + r_Y)^2$, а отталкивание – уменьшает его: $\sigma < \pi(r_X + r_Y)^2$. В дальнейшем мы будем использовать только модель твердых сфер. Радиусы молекул, используемые для оценки сечения столкновения, рассчитывают по вязкости газов или плотности жидкостей и твердых тел.

Число столкновений при $n_X = n_Y = 1$ называют *частотой столкновений* z_0:

$$z_0 = (r_X + r_Y)^2 \cdot \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2}. \quad (25.3)$$

Эта величина равна вероятности столкновения двух заданных частиц в единицу времени в единицу объема.

Число столкновений между одинаковыми частицами Z_{XX} можно вывести из формул (25.1) и (25.2), если положить в них $r_X = r_Y = r$, $M_X = M_Y = M$, $n_X = n_Y = n$ и добавить множитель 1/2, чтобы не считать каждое столкновение дважды:

$$Z_{XX} = 8 r_X^{\,2} \cdot \left\{ \frac{\pi RT}{M_X} \right\}^{1/2} n_X^{\,2}. \quad (25.4)$$

Соответствующая частота столкновений между одинаковыми молекулами:

(25.5)
$$z_0 = 8r_X^2 \cdot \left\{\frac{\pi RT}{M_X}\right\}^{1/2}.$$

Если все величины, входящие в формулы (25.1) – (25.5), выражены в системе СИ, то размерность числа столкновений $[Z]$ = м$^{-3}$·с$^{-1}$, а частоты столкновений – м^3·с$^{-1}$.

Вероятность того, что при столкновении энергия поступательного движения частиц превысит энергию активации E_A, составляет $\exp(-E_A/RT)$. Необходимость правильной пространственной ориентации частиц при столкновении учитывают с помощью *стерического множителя* P. Эта величина представляет собой константу, характерную для данной реакции. Для большинства реакций стерический множитель меньше 1. Окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции в рамках теории активных столкновений:

(25.6)
$$r = P \cdot Z \cdot N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где P – стерический множитель, Z – число столкновений, N_A – постоянная Авогадро, E_A – энергия активации.

Поскольку число столкновений пропорционально произведению числа частиц в единице объема, то бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка:

(25.7)
$$r = kc_X c_Y.$$

Сравнивая (25.6) и (25.7) и учитывая, что $c_i = n_i / N_A$, находим выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

(25.8)
$$k(T) = P \cdot N_A \cdot z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где частота столкновений z_0 описывается формулами (25.3) или (25.5). Это уравнение называют *уравнением Траутца–Льюиса*. Оно применимо к бимолекулярным реакциям как в растворе, так и в газовой фазе.

Из формул (25.3) и (25.8) следует, что температурная зависимость константы скорости имеет вид:

(25.9)
$$k(T) \sim T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

Согласно ТАС, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. Опытная, или аррениусовская, энергия активации $E_{оп}$, оп-

ределяемая по уравнению (20.15), связана с истинной энергией активации $E_А$ соотношением:

$$E_{оп} = E_А + \frac{RT}{2}. \qquad \textbf{(25.10)}$$

При обычных температурах второе слагаемое составляет всего лишь около 1 кДж·моль$^{-1}$, поэтому опытная и истинная энергии активации практически равны.

б) Мономолекулярные реакции

Мономолекулярные реакции в рамках ТАС описывают с помощью *схемы Линдемана*, согласно которой источником активации молекул служат столкновения с любыми частицами:



$$\mathrm{A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M}, \qquad \textbf{(25.11.а)}$$

где М – молекула продукта, инертного газа или другая молекула реагента. Предполагается, что константа скорости k_1 не зависит от энергии. Для расчета k_1 используют теорию активных столкновений:

$$k_1 = z_0 N_А \exp\left(-\frac{E_А}{RT}\right). \qquad \textbf{(25.12)}$$

Активные молекулы А* дезактивируются при каждом столкновении:



$$\mathrm{A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M}. \qquad \textbf{(25.11.б)}$$

Константу скорости k_2 также полагают не зависящей от энергии и рассчитывают по формуле (25.8) с $E_А = 0$.

Между активацией молекулы и ее мономолекулярным распадом



$$\mathrm{A^* \xrightarrow{k_3} P} \qquad \textbf{(25.11.в)}$$

существует временная задержка, необходимая для внутримолекулярного перераспределения энергии. Константа скорости k_3 не зависит от энергии А*.

Применяя к схеме Линдемана принцип квазистационарных концентраций (см. задачу 22-4), находим выражение для скорости мономолекулярной реакции:

$$r = k_3[\mathrm{A^*}] = \frac{k_1 k_3 [\mathrm{M}][\mathrm{A}]}{k_2[\mathrm{M}] + k_3}. \qquad \textbf{(25.13)}$$

При высоких давлениях, когда k_2[M] >> k_3 это выражение приобретает вид:

$$r_\infty = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2}\right)[\mathrm{A}] = k_\infty[\mathrm{A}] \qquad \textbf{(25.14)}$$

и описывает кинетику реакции первого порядка. При низких давлениях: $k_2[\text{M}] << k_3$, когда дезактивацией молекул можно пренебречь и все активированные молекулы вступают в реакцию,

(25.15) $$r = k_1[\text{M}][\text{A}].$$

Реакция имеет общий второй порядок, а ее скорость определяется скоростью активации молекул при столкновениях.

В общем случае эффективная константа скорости первого порядка

(25.16) $$k_\text{I} = \frac{k_1 k_3[\text{M}]}{k_2[\text{M}] + k_3}$$

зависит от общей концентрации частиц в системе и возрастает при увеличении концентрации от $k_\text{I} = k_1[\text{M}]$ при низких концентрациях до k_∞ при высоких.

Таким образом, схема Линдемана предсказывает возрастание эффективной константы скорости первого порядка и изменение порядка мономолекулярной реакции со второго на первый при увеличении концентрации частиц. Считается, что переход от второго порядка к первому происходит, когда константа скорости (25.16) составляет половину от максимально возможной (в уравнении (25.14)):

(25.17.а) $$k_\text{I} = \frac{1}{2}k_\infty = \frac{1}{2}\frac{k_1 k_3}{k_2}.$$

Это имеет место при концентрации

(25.17.б) $$[\text{M}]_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1}.$$

Соответствующее этой концентрации давление называют *давлением перехода*.

Эти выводы качественно правильно описывают кинетику мономолекулярных реакций в газовой фазе. В то же время оказалось, что для большинства реакций константы скорости активации k_1, рассчитанные по формуле (25.12), на несколько порядков ниже экспериментальных значений, а давления перехода – намного больше экспериментальных (см. задачу 25-7).

Для того, чтобы добиться лучшего согласия теории с экспериментом, Хиншельвуд предположил, что активация молекул в рамках схемы Линдемана происходит за счет не только поступательной энергии сталкивающихся частиц, но и за счет внутренних степеней свободы – главным образом, колебательных. Если в активации, помимо поступательных, участвуют f колебательных степеней свободы, то константа скорости активации имеет вид:

(25.18) $$k_1 = z_0 N_\text{A} \frac{\left(\frac{E_\text{A}}{RT}\right)^f}{f!} \exp\left(-\frac{E_\text{A}}{RT}\right).$$

В рамках этой теории число внутренних степеней свободы f является эмпирическим параметром и определяется по экспериментальным данным.

Схема Линдемана послужила основой для многих более сложных теорий мономолекулярных реакций. Все теории этого типа основаны на учете зависимости констант скорости активации и распада от энергии, при этом рассматривается активация в малый интервал энергий от E до $E + \delta E$:



$$A + M \xrightarrow{\delta k_1} A^*_{(E \to E+\delta E)} + M, \qquad \textbf{(25.19.а)}$$



$$A^*_{(E \to E+\delta E)} + M \xrightarrow{k_2} A + M, \qquad \textbf{(25.19.б)}$$



$$A^*_{(E)} \xrightarrow{k_a(E)} P, \qquad \textbf{(25.19.в)}$$

Применение квазистационарного приближения к этой схеме дает выражение, аналогичное (25.16), для вклада активных молекул с энергией от E до $E + \delta E$ в константу скорости:

$$\delta k_{1(E\to E+\delta E)} = \frac{k_a(E)\dfrac{\delta k_{1(E\to E+\delta E)}}{k_2}}{1+\dfrac{k_a(E)}{k_2[\mathrm{M}]}}. \qquad \textbf{(25.20)}$$

Полная константа скорости мономолекулярной реакции получается интегрированием (25.20) по всем возможным энергиям активации:

$$k_1 = \int_{E_A}^{\infty} \frac{k_a(E)\dfrac{dk_{1(E\to E+\delta E)}}{k_2}}{1+\dfrac{k_a(E)}{k_2[\mathrm{M}]}}. \qquad \textbf{(25.21)}$$

В теории РРКМ (Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса), вводится различие между активной молекулой A^* и активированным комплексом A^+, и реакция (25.19.в) записывается в две стадии:



$$A^*_{(E)} \xrightarrow{k_a(E)} A^+ \xrightarrow{k^+} P. \qquad \textbf{(25.22)}$$

Активная молекула обладает достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию, однако распределение энергии в молекуле не позволяет ей сразу превратиться в реагенты, для этого сначала должна быть достигнута конфигурация активированного комплекса. В теории РРКМ константу скорости k_1 рассчитывают с помощью квантовых методов, а константу k_a – по теории активированного комплекса.

Теория активированного комплекса

Современные теории химической кинетики основаны на анализе движения ядер по *поверхности потенциальной энергии* системы реагирующих частиц. Для описания химической реакции решают классические или квантовые уравнения движения, а константы скорости находят из полученных решений – классических траекторий, волновых функций, функций распределения и т.д.

Для системы, содержащей N атомов, потенциальная энергия зависит от $n = 3N - 6$ (для нелинейной системы) или $n = 3N - 5$ (линейная молекула) координат и может быть представлена гиперповерхностью размерности $n + 1$. Для наглядного представления этой гиперповерхности используют сечения вдоль координат, существенных для протекающей реакции. Например, при диссоциации линейной трехатомной молекулы YXY → YX + Y потенциальную энергию можно представить как функцию двух межъядерных расстояний, для изображения которой используют линии уровня (рис. 25.1).

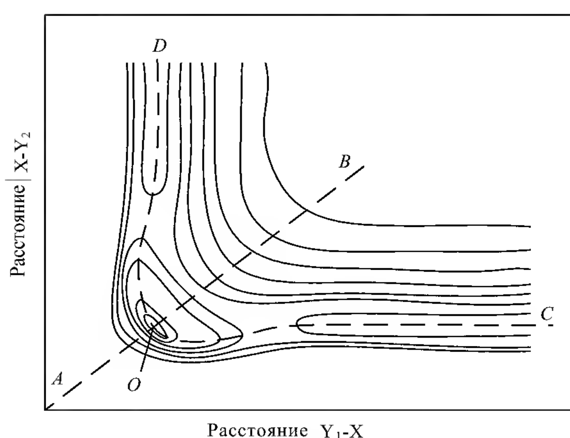


Рис. 25.1 *Поверхность потенциальной энергии для симметричной трехатомной молекулы YXY. Симметричное колебание происходит вдоль линии AB, а асимметричное, приводящее к распаду, – вдоль линий OC или OD.*

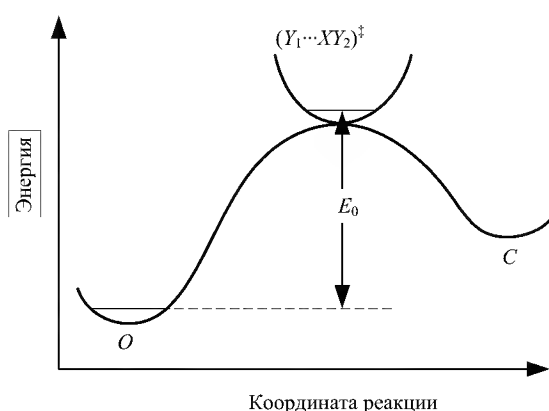


Рис. 25.2 *Профиль потенциальной энергии для реакции YXY → Y + XY. Координата реакции – расстояние вдоль линии OC на рис. 25.1*

Одномерную кривую, характеризующую путь с наименьшей энергией, по которому происходит реакция, называют *координатой реакции*. Сечение поверхности вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции (рис. 25.2), на котором имеется максимум. Все конфигурации ядер, соответствующие малой области вблизи этого максимума, называют *активированным комплексом*, или *переходным состоянием* для данной реакции. Активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу с той раз-

ницей, что одна колебательная степень свободы заменена на поступательное движение вдоль координаты реакции. Разница между нулевыми энергиями колебаний активированного комплекса и реагентов составляет энергию активации реакции E_0.

В теории активированного комплекса (ТАК) элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции. Для расчета констант скорости используют следующие допущения.

1. Молекулярная система, движущаяся по поверхности потенциальной энергии в направлении продуктов реакции и достигшая вершины барьера, неизбежно превращается в продукты реакции.

2. Движение по пути реакции может быть описано в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.

3. Элементарная реакция происходит адиабатически, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.

4. Элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Предполагается, что химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, а между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие, поэтому концентрацию активированных комплексов можно выразить *через термодинамическую константу равновесия.*

Основное уравнение теории активированного комплекса – *уравнение Эйринга* – имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^{\neq}, \qquad \textbf{(25.23)}$$

где k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $K_c^{\neq}$ – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль·л$^{-1}$).

В зависимости от того, как рассчитывают константу равновесия, различают статистический и термодинамический аспекты ТАК.

В *статистическом* подходе константу равновесия выражают через суммы по состояниям (см. формулу (16.17)):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\left(\dfrac{Q^{\neq}}{N_A V}\right)}{\prod\limits_i \left(\dfrac{Q_{i,\text{реаг}}}{N_A V}\right)} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right), \qquad \textbf{(25.24)}$$

где $Q^{\neq}$ – полная сумма по состояниям активированного комплекса, $Q_{i,\text{реаг}}$ – суммы по состояниям реагентов, $E_0^{\neq}$ – энергия активации при

абсолютном нуле, которая представляет собой разницу между нулевыми энергиями активированного комплекса и реагентов (рис. 25.2).

Полные суммы по состояниям обычно разлагают на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

(25.25)
$$Q = Q_{пост} \cdot Q_{эл} \cdot Q_{вращ} \cdot Q_{кол}.$$

Поступательную сумму по состояниям для частицы массой m рассчитывают по формуле (15.34). Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния: $Q_{эл} = g_0$.

Вращательную сумму по состояниям для двухатомной молекулы (15.40) можно выразить через приведенную массу молекулы μ и межъядерное расстояние r:

(25.26)
$$Q_{вращ} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_B T}{\sigma h^2},$$

где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, число симметрии $\sigma = 1$ для несимметричных молекул XY и $\sigma = 2$ для симметричных молекул X_2.

Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна T, а для нелинейных молекул – $T^{3/2}$. При обычных температурах вращательные суммы по состояниям имеют порядок 10^1–10^2.

Колебательная сумма по состояниям молекулы записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

(25.27)
$$Q_{кол} = \prod_{i=1}^{n} \left(1 - \exp\left[-\frac{T_{кол,i}}{T}\right]\right)^{-1},$$

где n – число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейной молекулы $n = 3N - 6$), $T_{кол,i}$ – эффективная колебательная температура (15.42) для i-го колебания.

При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии: $T > T_{кол}$. При высоких температурах колебательная сумма для каждого колебания прямо пропорциональна температуре – см. (15.44).

Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

Принципиальная проблема статистического варианта ТАК состоит в том, что во многих случаях точное строение активированного комплекса неизвестно и поэтому статистические суммы комплекса можно оценивать лишь с известной долей погрешности.

Рассмотрим применение ТАК к бимолекулярным реакциям. Простейшая бимолекулярная реакция – столкновение атомов:



$$X + Y \rightleftarrows [XY]^{\neq} \to XY.$$

Активированный комплекс в этой реакции – это двухатомная молекула, обладающая только вращательными и поступательными степенями свободы (единственное колебание в активированном комплексе исключено). Согласно уравнению Эйринга,

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{Q_{\text{пост}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{пост}}(X) Q_{\text{пост}}(Y)} \cdot Q_{\text{вращ}}(XY^{\neq}) \frac{Q_{\text{эл}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{эл}}(X) Q_{\text{эл}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right). \quad \textbf{(25.28)}$$

Подставляя сюда поступательные суммы по состояниям (15.34) и вращательную сумму (25.26), находим:

$$k(T) = r_{XY^{\neq}}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{XY}}\right)^{1/2} N_A \frac{Q_{\text{эл}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{эл}}(X) Q_{\text{эл}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right). \quad \textbf{(25.29)}$$

Сравнивая (25.29) с уравнением Траутца–Льюиса (25.8) и (25.3), видим, что ТАК и ТАС дают очень близкие выражения для константы скорости реакции столкновения двух атомов, если считать, что электронный фактор равен 1, а межъядерное расстояние в активированном комплексе равно сумме радиусов атомов: $r_{XY} = r_X + r_Y$. Эта аналогия позволяет дать статистическую интерпретацию стерическому фактору в ТАС.

Рассмотрим столкновение двух нелинейных молекул X и Y, состоящих из n и m атомов. Для этой бимолекулярной реакции константа скорости имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot N_A V \cdot \frac{Q_{\text{пост}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{пост}}(X) Q_{\text{пост}}(Y)} \cdot \frac{Q_{\text{вращ}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{вращ}}(X) Q_{\text{вращ}}(Y)} \times$$
$$\times \frac{Q_{\text{кол}}(XY^{\neq})}{Q_{\text{кол}}(X) Q_{\text{кол}}(Y)} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right). \quad \textbf{(25.30)}$$

Введем понятие суммы по состояниям в расчете на одну степень свободы q и предположим, что эти суммы одного и того же типа для всех молекул одинаковы по порядку величины:

$$Q_{\text{пост}} = q_{\text{пост}}^3, \quad \textbf{(25.31.а)}$$

$$Q_{\text{вращ}} = \begin{cases} q_{\text{вращ}}^3 & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{вращ}}^2 & \text{для линейных молекул,} \end{cases} \quad \textbf{(25.31.б)}$$

$$Q_{\text{кол}} = \begin{cases} q_{\text{кол}}^{3N-6} & \text{для нелинейных молекул} \\ q_{\text{кол}}^{3N-5} & \text{для линейных молекул.} \end{cases} \quad \textbf{(25.31.в)}$$

Перепишем (25.28) и (25.30) с учетом (25.31). Для столкновения атомов:

(25.32.а)
$$k(T)=\frac{k_B T}{h}\cdot N_A V\cdot\frac{q^3_{\text{пост}}}{q^3_{\text{пост}}q^3_{\text{пост}}}\cdot q^2_{\text{вращ}}\exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Константа скорости бимолекулярной реакции между нелинейными молекулами:

(25.32.б)
$$k(T)=\frac{k_B T}{h}\cdot N_A V\cdot\frac{q^3_{\text{пост}}}{q^3_{\text{пост}}q^3_{\text{пост}}}\cdot\frac{q^3_{\text{вращ}}}{q^3_{\text{вращ}}q^3_{\text{вращ}}}\frac{q^{3(n+m-7)}_{\text{кол}}}{q^{3m-6}_{\text{кол}}q^{3n-6}_{\text{кол}}}\exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Сравнивая (25.32.а) и (25.32.б), находим выражение для оценки стерического фактора:

(25.33)
$$P=\left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вращ}}}\right)^5.$$

Применение ТАК к мономолекулярным и тримолекулярным реакциям рассмотрено в примерах 25-3 и 25-2.

В *термодинамическом* подходе константу равновесия в уравнении Эйринга (25.23) выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного комплекса – энтропию, энтальпию и энергию Гиббса[1]. Рассмотрим сначала реакции в газовой фазе. Константу скорости удобно связать с константой равновесия, выраженной через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

(25.34)
$$K_p^{\neq}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)=\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right).$$

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц, $K_c^{\neq} = K_p^{\neq}$ и константа скорости выражается следующим образом:

(25.35)
$$k(T)=\frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)=\frac{k_B T}{h}\cdot\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right).$$

[1] В приведенных ниже формулах значок «°», обозначающий стандартное состояние, опущен.

Энтальпию активации можно связать с опытной энергией активации, если воспользоваться определением (20.15) и уравнением Гиббса–Гельмгольца (5.9):

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d\ln k}{dT} = RT^2 \frac{d\ln T}{dT} + RT^2 \frac{d\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)}{dT} = \Delta H^{\neq} + RT. \quad \textbf{(25.36)}$$

В бимолекулярной реакции из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, поэтому

$$K_c^{\neq} = \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot K_p^{\neq}, \quad \textbf{(25.37)}$$

где p° = 1 бар = 100 кПа.

Константа равновесия имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \\ = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \frac{RT}{p^{\circ}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right). \quad \textbf{(25.38)}$$

Для бимолекулярных реакций энтропийный фактор $\exp(\Delta S^{\neq}/R)$ интерпретируют как стерический множитель P из теории активных столкновений. Энтальпия активации связана с опытной энергией активации следующим образом:

$$\Delta H^{\neq} = E_{\text{оп}} - 2RT. \quad \textbf{(25.39)}$$

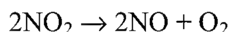
Для реакций в растворах константу равновесия $K_c^{\neq}$ выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^{\neq}}{RT}\right). \quad \textbf{(25.40)}$$

Поскольку реакции в растворах почти не сопровождаются изменением объема, то $\Delta G^{\neq} \approx \Delta F^{\neq}$, а $\Delta H^{\neq} \approx \Delta U^{\neq}$, поэтому для расчета термодинамических функций активированного комплекса можно пользоваться формулами (25.35) и (25.36), справедливыми для мономолекулярных реакций в газовой фазе. При этом надо иметь в виду, что стандартные состояния для реакций в газовой фазе и в растворе отличаются друг от друга.

ПРИМЕРЫ

Пример 25-1. Константа скорости бимолекулярной реакции



$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

при 627 °С равна $1.81 \cdot 10^3$ см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Вычислите истинную энергию активации и долю активных молекул, если радиус молекулы NO_2 можно принять равным 3.55 Å, а стерический множитель для этой реакции равен 0.019.

Решение. При расчете будем опираться на теорию активных столкновений (формулы (25.5), (25.8)):

$$\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = \frac{k(T)}{\left(8P \cdot N_A \cdot r_X{}^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M_X}\right)^{1/2}\right)} =$$

$$= \frac{1.81 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 0.019 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3.55 \cdot 10^{-10})^2 \cdot \left(\frac{3.14 \cdot 8.31 \cdot 900}{0.046}\right)^{1/2}} = 2.20 \cdot 10^{-10}.$$

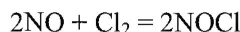
Это число представляет собой долю активных молекул.

При расчетах констант скорости с использованием различных теорий химической кинетики необходимо очень аккуратно обращаться с размерностями. Проще всего приводить все единицы к системе СИ.

Истинную энергию активации легко вычислить через долю активных молекул:

$$E_A = -RT\ln(2.20 \cdot 10^{-10}) = 8.31 \cdot 900 \cdot 22.2 = 166000 \text{ Дж·моль}^{-1} = 166 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Пример 25-2. Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости тримолекулярной реакции



$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

при температурах, близких к комнатной. Найдите связь между опытной и истинной энергиями активации.

Решение. Согласно статистическому вариант ТАК, константа скорости равна (формула (25.24)):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h}(N_A V)^2 \frac{Q^{\neq}}{Q_{NO}^2 \cdot Q_{Cl_2}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

В суммах по состояниям активированного комплекса и реагентов мы не будем учитывать колебательные и электронные степени свободы,

т.к. при низких температурах колебательные суммы по состояниям близки к единице, а электронные – постоянны.

Температурные зависимости сумм по состояниям с учетом поступательного и вращательного движений имеют вид:

$$Q^{\neq} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2} \cdot T^{3/2} = T^3,$$

$$Q_{\text{NO}} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2} \cdot T = T^{5/2},$$

$$Q_{\text{Cl}_2} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2} \cdot T = T^{5/2}.$$

Активированный комплекс $(NO)_2Cl_2$ – нелинейная молекула, поэтому его вращательная сумма по состояниям пропорциональна $T^{3/2}$.

Подставляя эти зависимости в выражение для константы скорости, находим:

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^3}{\left(T^{5/2}\right)^2 \cdot T^{5/2}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right) = T^{-7/2} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

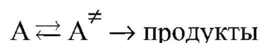
Мы видим, что тримолекулярные реакции характеризуются довольно необычной зависимостью константы скорости от температуры. При определенных условиях константа скорости может даже убывать с ростом температуры за счет предэкспоненциального множителя!

Опытная энергия активации этой реакции равна:

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} = E_0^{\neq} - \frac{7}{2} RT.$$

Пример 25-3. Используя статистический вариант теории активированного комплекса, получите выражение для константы скорости мономолекулярной реакции.

Решение. Для мономолекулярной реакции



$$\text{A} \rightleftarrows \text{A}^{\neq} \to \text{продукты}$$

константа скорости, согласно (25.24), имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_{\text{A}}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Активированный комплекс в мономолекулярной реакции представляет собой возбужденную молекулу реагента. Поступательные суммы реагента A и комплекса $\text{A}^{\neq}$ одинаковы (масса – одна и та же). Если предположить, что реакция происходит без электронного возбуждения, то и электронные суммы по состояниям одинаковы. Если считать, что при возбуждении строение молекулы реагента изменяется не очень

сильно, то вращательные и колебательные суммы по состояниям реагента и комплекса почти одинаковы за одним исключением: активированный комплекс имеет на одно колебание меньше, чем реагент. Следовательно, колебание, приводящее к разрыву связи, учитывается в сумме по состояниям реагента и не учитывается в сумме по состояниям активированного комплекса.

Проводя сокращение одинаковых сумм по состояниям, находим константу скорости мономолекулярной реакции:

$$k(T) = \frac{k_\text{B}T}{h} \cdot \frac{1}{Q_\text{кол}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_\text{B}T}{h} \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{hc\nu}{k_\text{B}T}\right]\right) \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right),$$

где ν – частота колебания, которое приводит к реакции.

Скорость света c – это множитель, который используют, если частота колебания выражена в см^{-1}. При низких температурах колебательная сумма по состояниям равна 1:

$$k(T) = \frac{k_\text{B}T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

При высоких температурах экспоненту в колебательной сумме по состояниям можно разложить в ряд: $\exp(-x) \sim 1 - x$:

$$k(T) = c\nu \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Этот случай соответствует ситуации, когда при высоких температурах каждое колебание приводит к реакции.

Пример 25-4. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции молекулярного водорода с атомарным кислородом:



$H_2 + O \rightarrow HO + H$ (линейный активированный комплекс)

при низких и высоких температурах.

Решение. По теории активированного комплекса константа скорости для этой реакции имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_\text{B}T}{h} \cdot \frac{N_\text{A}V \cdot Q_\text{пост}^{\neq} \cdot Q_\text{эл}^{\neq} \cdot Q_\text{вращ}^{\neq} \cdot Q_\text{кол}^{\neq}}{Q_\text{пост}(\text{H}_2) \cdot Q_\text{эл}(\text{H}_2) \cdot Q_\text{вращ}(\text{H}_2) \cdot Q_\text{кол}(\text{H}_2) \cdot Q_\text{пост}(\text{O}) \cdot Q_\text{эл}(\text{O})} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Будем считать, что электронные множители от температуры не зависят. Все поступательные суммы по состояниям пропорциональны $T^{3/2}$, вращательные суммы по состояниям для линейных молекул про-

порциональны T, колебательные суммы по состояниям при низких температурах равны 1, а при высоких температурах пропорциональны температуре в степени, равной числу колебательных степеней свободы ($3N - 5 = 1$ для молекулы H_2 и $3N - 6 = 3$ для линейного активированного комплекса). Учитывая все это, находим, что при низких температурах

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^{3/2} \cdot T}{(T^{3/2} \cdot T) \cdot T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right) = T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right),$$

а при высоких температурах

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^{3/2} \cdot T \cdot T^3}{(T^{3/2} \cdot T \cdot T) \cdot T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right) = T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right).$$

Пример 25-5. Кислотно-основная реакция в буферном растворе протекает по механизму: $A^- + H^+ \to P$. Зависимость константы скорости (л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) от температуры дается выражением:

$$k = 2.05 \cdot 10^{13} \cdot e^{-8681/T}.$$

Найдите опытную энергию активации и энтропию активации при 30 °C.

Решение. Так как бимолекулярная реакция происходит в растворе, для расчета термодинамических функций используем выражения (25.35) и (25.36). Заменяя в (25.35) $\Delta H^{\neq}$ на $E_{оп}$, получим:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{оп}}{RT} + 1\right).$$

Отсюда следует, что опытная энергия активации равна:

$$E_{оп} = 8681 \cdot R = 72140 \text{ Дж·моль}^{-1}.$$

Энтропию активации можно найти из предэкспоненциального множителя:

$$\frac{k_B T}{h} \cdot e \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) = 2.05 \cdot 10^{13},$$

откуда $\Delta S^{\neq} = 1.49$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Пример 25-6. Используя теорию столкновений и теорию активированного комплекса, рассчитайте энтропию активации для столкновения двух атомов при 400 К. Радиусы атомов – 0.066 и 0.071 нм; молярные массы – 16 и 14 г·моль$^{-1}$.

Решение. Запишем константу скорости бимолекулярной реакции X + Y → XY, используя ТАС (25.3), (25.8) и термодинамический вариант ТАК (25.38):

$$P \cdot N_A \cdot (r_X + r_Y)^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT(M_X + M_Y)}{M_X \cdot M_Y}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] =$$
$$= \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right).$$

Связь между E_A и $\Delta H^{\neq}$ можно найти через опытную энергию активации:

$$E_{оп} = E_A + RT/2 = \Delta H^{\neq} + 2RT,$$
$$E_A = \Delta H^{\neq} + 3RT/2.$$

Подставляя это соотношение в приведенное выше тождество и сокращая экспоненциальные сомножители, получаем следующее выражение для энтропии активации:

$$\Delta S^{\neq} = R \ln \left[\frac{P \cdot N_A \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}\right)^{1/2} e^{-3/2}}{\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ}} \right] = 8.314 \times$$
$$\times \ln \left[\frac{1 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (0.066 + 0.071)^2 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{8\pi \cdot 8.314 \cdot 400 \cdot (0.016 + 0.014)}{0.016 \cdot 0.014}\right)^{1/2} e^{-3/2}}{\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6.626 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{8.314 \cdot 400}{10^5}} \right] =$$
$$= -86.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Стерический множитель для столкновения двух атомов равен 1. Все остальные величины при расчете выражены в системе СИ.

ЗАДАЧИ

25-1. Имеется смесь H_2 и O_2 с парциальными давлениями 0.666 бар и 0.333 бар соответственно при 25 °С. Рассчитайте:

а) частоту столкновений одной молекулы H_2 с молекулами O_2;

б) частоту столкновений одной молекулы O_2 с молекулами H_2;

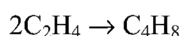
в) общее число столкновений между молекулами H_2 и O_2 в 1 л за 1 с.

Радиусы молекул H_2 и O_2 равны 0.11 нм и 0.15 нм, соответственно.

25-2. Диаметр метильного радикала равен 3.8 Å. Какова максимальная константа скорости (в л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) реакции рекомбинации метильных радикалов при 27 °С?

25-3. Оцените стерический фактор реакции H + *пара*-H_2 → *орто*-H_2 + H, если константа скорости при 27 °С равна 7.3·10^7 см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, а энергия активации – 34.3 кДж·моль$^{-1}$. Радиусы атома и молекулы водорода примите равными 0.053 нм и 0.11 нм, соответственно.

25-4. Вычислите значение стерического множителя в реакции димеризации этилена



$$2C_2H_4 \to C_4H_8$$

при 300 К, если опытная энергия активации равна 146.4 кДж·моль$^{-1}$, эффективный диаметр этилена равен 0.49 нм, а опытная константа скорости при этой температуре равна 1.08·10^{-14} см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

25-5. Константа скорости реакции



$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \to [(C_2H_5)_4N]Br$$

в бензоле при температуре 30 °С равна 2.22·10^{-3} см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Рассчитайте стерический фактор для этой реакции, если энергия активации равна 47.8 кДж·моль$^{-1}$, а плотности триэтиламина и этилбромида равны 0.723 и 1.456 г·см$^{-3}$.

25-6. Опытная константа скорости реакции



$$C_2H_4 + H_2 \to C_2H_6$$

равна 1.77·10^{-2} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 787 К. Средний диаметр молекулы этилена – 4 Å, молекулы водорода – 2 Å, стерический множитель равен 0.05. Найдите истинную энергию активации этой реакции.

25-7. Экспериментально найденная энергия активации распада ацетона в газовой фазе при давлении паров 1 атм и T = 800 К составляет 57.2 ккал·моль$^{-1}$. Приняв эффективный диаметр молекулы равным 5 Å, рассчитайте константу скорости и объясните возможную причину расхождения с экспериментальным значением 4·10^{-3} с$^{-1}$.

25-8. Для реакции димеризации бутадиена при нормальном давлении получена следующая зависимость константы скорости (см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) от температуры:

$$\lg k = 8.362 + 0.5 \cdot \lg T - 5070/T.$$

Определите долю активных столкновений и рассчитайте эффективный диаметр столкновений при температуре 578 К. Стерический фактор равен 1.6·10^{-5}.

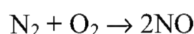
25-9. Опытное значение константы скорости бимолекулярной реакции между веществами X и Y при 18 °C равно $4.96 \cdot 10^{-4}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Приняв радиусы молекул равными 0.264 нм и 0.274 нм, вычислите истинную и опытную энергии активации. Стерический множитель для этой реакции равен 0.8, молярные массы – 142 и 96 г·моль$^{-1}$.

25-10. Реакция изомеризации *цис*-бутен-2 $\to$ *транс*-бутен-2 протекает при 469 °C. Опытная энергия активации равна 263 кДж·моль$^{-1}$, а экспериментальная константа скорости при высоких давлениях $k_\infty = 1.90 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. Используя теорию столкновений, рассчитайте константу скорости k_1 и давление перехода для этой реакции. Диаметр молекулы примите равным 0.5 нм.

25-11. Используя данные предыдущей задачи, определите сколько колебательных степеней свободы участвует в реакции изомеризации *цис*-бутена-2, если экспериментальное давление перехода составляет 0.04 Торр.

25-12. Термическое разложение ацетальдегида – бимолекулярная реакция. Опытная энергия активации равна 45.5 ккал·моль$^{-1}$, а диаметр молекулы – 4.5 Å. Рассчитайте период полупревращения этой реакции при давлении 1 атм и температуре 800 К.

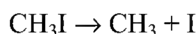
25-13. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции



$$N_2 + O_2 \to 2NO$$

при низких и высоких температурах.

25-14. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции



$$CH_3I \to CH_3 + I$$

при низких и высоких температурах.

25-15. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции



$$H + Br_2 \to HBr + Br \text{ (нелинейный активированный комплекс)}$$

при низких и высоких температурах.

25-16. Для реакции $CO + O_2 = CO_2 + O$ зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид:

$$k(T) \sim T^{-3/2} \cdot \exp(-E_0/RT).$$

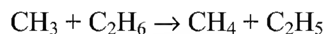
Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

25-17. Для реакции $2NO \to (NO)_2$ зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:

$$k(T) \sim T^{-1} \exp(-E_0/RT)$$

Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

25-18. Используя теорию активированного комплекса, вычислите истинную энергию активации E_0 для реакции:



$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$$

при T = 300 K, если опытная энергия активации при этой температуре равна 8.3 ккал·моль$^{-1}$.

25-19. Выведите соотношение между опытной и истинной энергиями активации для реакции



$$2XY \rightarrow \text{нелинейный комплекс.}$$

25-20. Используя статистический вариант ТАК, оцените стерический множитель для бимолекулярной реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ в газовой фазе.

25-21. Определите энергию активации мономолекулярной реакции при 1000 K, если частота колебаний по разрываемой связи равна $\nu = 2.4 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, а константа скорости равна k = 510 мин$^{-1}$.

25-22. Константа скорости реакции первого порядка разложения бромэтана при 500 °C равна $7.3 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$. Оцените энтропию активации этой реакции, если энергия активации равна 55 кДж·моль$^{-1}$.

25-23. Разложение перекиси ди-*трет*-бутила в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с$^{-1}$) зависит от температуры следующим образом:

$$k = 3.2 \cdot 10^{16} \exp\left(-4700 / T\right).$$

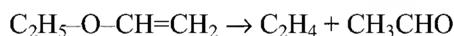
Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 200 °C.

25-24. Изомеризация диизопропилового эфира в аллилацетон в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с$^{-1}$) зависит от температуры следующим образом:

$$k = 5.4 \cdot 10^{11} \exp\left(-3520 / T\right).$$

Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 400 °C.

25-25. Зависимость константы скорости (с$^{-1}$) разложения винилэтилового эфира



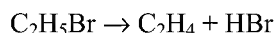
$$C_2H_5\text{–}O\text{–}CH{=}CH_2 \rightarrow C_2H_4 + CH_3CHO$$

от температуры имеет вид

$$k = 2.7 \cdot 10^{11} \exp\left(-10200 / T\right).$$

Рассчитайте энтропию активации при 530 °C.

25-26. Для реакции



$$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$$

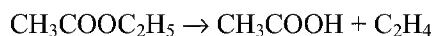
параметры уравнения Аррениуса равны:

$A = 7.2 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$, $E = 218.0$ кДж·моль$^{-1}$.

Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200 °С.

25-27. Для диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $1.3 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, а опытная энергия активации составляет 35 ккал·моль$^{-1}$. Вычислите константу скорости реакции и энтропию активации при 100 °С.

25-28. Для реакции



$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$$

параметры уравнения Аррениуса равны:

$A = 3.2 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$, $E = 200.5$ кДж·моль$^{-1}$.

Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200 °С.

25-29. Предэкспоненциальный множитель для реакции термического разложения озона равен $4.6 \cdot 10^{12}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, опытная энергия активации составляет 10 кДж·моль$^{-1}$. Найдите изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для процесса активации при 400 K.

25-30. Используя данные о температурной зависимости константы скорости, определите энтропию и энтальпию активации при взаимодействии гидразина с малахитовым зеленым:

T, °С	7	14.8	23.8	30	38.4
k, М$^{-1}$·мин$^{-1}$	1060	1580	2480	3750	4680

25-31. Используя данные табл. П-13 (Приложение), рассчитайте энтальпию, энтропию и энергию Гиббса активации при $T = 800$ K для газофазной реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$. Определите стерический множитель и сравните его с оценкой, полученной в задаче 25-20.

25-32. В газовой фазе вещество X мономолекулярно превращается в вещество Y. Константы скорости реакции при температурах 120 и 140 °С равны, соответственно, $1.806 \cdot 10^{-4}$ и $9.14 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$. Рассчитайте среднюю энтропию и теплоту активации в этом температурном интервале.

25-33. Используя теорию столкновений и теорию активированного комплекса, рассчитайте энтропию активации для столкновения двух атомов при 300 K. Радиусы атомов – 0.066 и 0.099 нм; атомные массы – 16 и 35 г·моль$^{-1}$.

§ 26. Химическая динамика

Изучением временно́го поведения частиц в ходе элементарных реакций занимается специальный раздел физической химии – *химическая динамика*. Основной объект внимания химической динамики – активированный комплекс, или переходное состояние химической реакции, а ее главная задача – определить структуру активированного комплекса и проследить процесс его образования и распада в реальном масштабе времени.

Отличие химической динамики от химической кинетики

Хотя химическая динамика и химическая кинетика генетически связаны друг с другом, они принципиально отличаются друг от друга по задачам, объектам и методам исследования. Основные отличия суммированы в таблице 26.1.

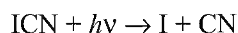
Отличие химической динамики от химической кинетики Таблица 26.1

	Химическая кинетика	Химическая динамика
Главная задача	Подсчет числа химических превращений и определение механизма реакции	Определение структуры активированного комплекса и анализ процесса его образования и распада в реальном времени
Объекты исследования	Молекулы, находящиеся в тепловом равновесии и обладающие равновесным распределением по степеням свободы	Нестационарные колебательные состояния – волновые пакеты
Масштаб времени	от 10^{-11} до 10^{5} с	от 10^{-14} до 10^{-11} с

Если динамика химической реакции известна в виде классических траекторий ядер или зависимости волновых пакетов от времени, то можно решить одну из основных задач химической кинетики и теоретически определить константу скорости реакции. Для этого рассчитывают вероятности переходов с энергетических уровней реагентов на энергетические уровни продуктов и находят среднее значение вероятности перехода с учетом распределения Больцмана по энергии. Таким образом, химическая динамика дает гораздо более подробное описание элементарных химических реакций, чем химическая кинетика: последняя получается из первой в результате процедуры усреднения. Соотношение между этими двумя разделами физической химии в каком-то смысле аналогично взаимосвязи микроскопического и макроскопического подходов в статистической термодинамике (см. § 14).

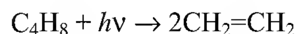
Главная проблема в исследовании динамики элементарных химических реакций состоит в том, что время жизни активированных комплексов обычно очень мало. Самые быстрые из элементарных реакций, для которых достаточно одного колебания, могут происходить за время 10^{-14} с. Существуют и более медленные реакции, в которых сначала возбуждается одно колебание, затем возбуждение постепенно передается другому колебанию и наконец разрывается связь. Такие элементарные реакции могут продолжаться довольно «долго»: $\sim 10^{-11}$ с. Для измерения столь малых промежутков времени используют специальную единицу – фемтосекунду (фс): 1 фс = 10^{-15} с. В этом масштабе время протекания элементарных реакций составляет $10 \div 10^4$ фс. Реакции в нижней части этого диапазона считают быстрыми, в верхней – «медленными».

Так, например, реакция фотодиссоциации



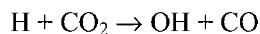
$$ICN + h\nu \rightarrow I + CN$$

происходит за 200 фс, фотодиссоциация циклобутана



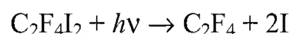
$$C_4H_8 + h\nu \rightarrow 2CH_2{=}CH_2$$

длится около 700 фс, бимолекулярная реакция



$$H + CO_2 \rightarrow OH + CO$$

длится 1000 фс, а диссоциация тетрафтордииодэтана на тетрафторэтилен и два атома иода



$$C_2F_4I_2 + h\nu \rightarrow C_2F_4 + 2I$$

имеет два временных масштаба: первый атом иода отщепляется быстро, за 200 фс, а второй – за время, в 100 раз большее.

Экспериментальные методы анализа химической динамики

Для изучения столь быстрых процессов необходимо иметь измерительное устройство с соответствующим временным разрешением. Возможность осуществлять эксперименты фемтосекундной длительности появилась только в конце 1980-х годов, когда был изобретен способ временного сжатия лазерных световых импульсов до 6 фс. До этого времени структуру переходных состояний и динамику элементарных реакций определяли с помощью косвенных методов.

Экспериментальные косвенные измерения основаны на следующей идее: пусть известно состояние молекул или атомов до реакции и известно также их состояние после реакции; сравнивая одно с другим, иногда можно сделать выводы о времени жизни и структуре переходного состояния. Например, если создать пучок молекул CH_3I, ориентированных в одном направлении, и подействовать на них поляризованным

лазерным излучением, то связь C–I разрывается и происходит реакция мономолекулярного распада:



$$CH_3I + h\nu \rightarrow [CH_3\text{---}I] \rightarrow CH_3 + I$$

(квадратные скобки обозначают переходное состояние). Если молекула распадается быстро (по сравнению с вращением молекулы), то все атомы иода после реакции будут двигаться в одном направлении, поскольку за время реакции исходная молекула не успеет повернуться. Если же распад молекулы происходит медленно, то благодаря вращению атомы иода будут разлетаться во всех направлениях. Оказывается, что все атомы иода, образующиеся в этой реакции, двигаются примерно в одном направлении. Это означает, что распад возбужденной молекулы происходит намного быстрее, чем ее вращение, т.е. время жизни переходного состояния не превышает 1000 фс.

Для того, чтобы получить более детальную информацию – о положении ядер в каждый момент времени, в эксперименты надо ввести временное разрешение, которое в случае элементарных реакций имеет порядок фемтосекунд.

В простейшей схеме фемтосекундного эксперимента на реагенты, приготовленные в виде молекулярных пучков, действуют два световых импульса: первый импульс (импульс накачки) инициирует элементарную реакцию, а второй (зондирующий) импульс, который стартует с некоторой задержкой относительно первого, считывает информацию о строении переходного комплекса в момент воздействия на него. Второй импульс как бы «фотографирует» переходный комплекс с очень короткой экспозицией. Используя различные времена задержки между двумя импульсами, можно получить подробную информацию о ходе протекании химической реакции в реальном времени с разрешением несколько фемтосекунд.

Поясним эту схему на примере реакции фотодиссоциации иодциана (рис. 26.1):



$$ICN + h\nu \rightarrow [I\cdots CN]^* \rightarrow I + CN.$$

Молекула сначала находится в основном электронном состоянии с потенциальной энергией $V_0(R)$, где R – расстояние между атомом иода и центром масс фрагмента CN. Первый световой импульс с длиной волны λ_1 возбуждает молекулу и переводит ее в электронное состояние с потенциальной энергией $V_1(R)$. В этом состоянии молекула неустойчива и начинает распадаться на части: I и CN, которые удаляются друг от друга. Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^* может перевести фрагмент CN в возбужденное состояние CN^* (с потенциальной энергией $V_2(R)$), которое самопроизвольно излучает свет (флуоресцирует). Интенсивность флуоресценции CN^* и есть экспериментально измеряемый сигнал.

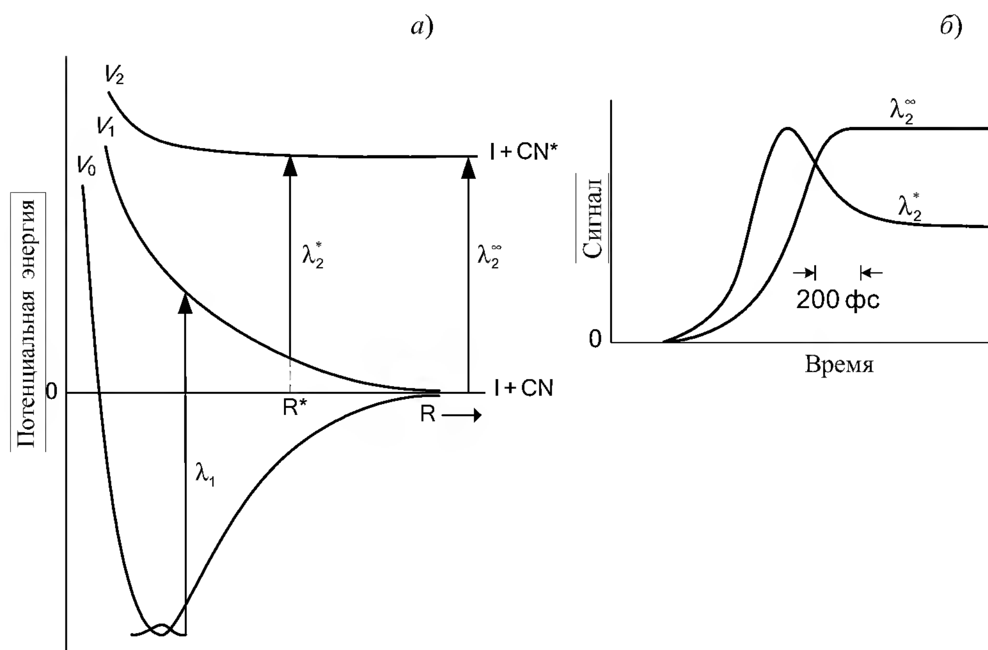


Рис. 26.1 *а) Диаграмма потенциальной энергии для молекулы ICN. R – расстояние между атомом I и центром масс фрагмента CN. $V_0(R)$ – основное электронное состояние, $V_1(R)$ и $V_2(R)$ – возбужденные состояния. λ_1 – длина волны возбуждающего лазерного импульса. Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^* возбуждает только переходное состояние $[I \cdots CN]^*$, в котором межъядерное расстояние равно R^*. Зондирующий импульс с длиной волны λ_2^∞ возбуждает только продукты реакции. б) Зависимость экспериментального сигнала от времени при разных длинах волн зондирующего импульса. Рисунок взят из статьи: R.B. Bernstein, A.H. Zewail. J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 829.*

Самое главное заключается в том, что за время действия световых импульсов ядра практически заморожены и межъядерное расстояние не изменяется; при этом импульс λ_2^* с большой вероятностью возбуждает фрагмент CN только в тот момент, когда расстояние R таково, что разность энергий $V_2(R) - V_1(R)$ равна частоте, соответствующей длине волны λ_2^*:

(26.1) $$V_2(R^*) - V_1(R^*) = hc / \lambda_2^*,$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света.

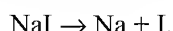
Таким образом, максимум сигнала при длине волны зондирующего импульса λ_2^* показывает, в какой момент времени длина переходного комплекса равна R^*. Если зондирующий импульс имеет длину волны λ_2^∞, которая соответствует разности между предельными (асимптотическими) значения потенциалов V_1 и V_2:

(26.2) $$\lambda_2^\infty = hc / [V_2(\infty) - V_1(\infty)],$$

то такой импульс может возбудить молекулу CN только после окончания реакции распада, т.е. он зондирует только продукт реакции и таким образом фиксирует момент окончания реакции. Изменение длины волны зондирующего импульса от λ_2^* до λ_2^∞ позволяет просканировать аналогичным образом всю шкалу изменения R от R^* до $R \to \infty$ и найти зависимость $R(t)$ в процессе реакции, т.е. определить динамику реакции распада.

Этот эксперимент вошел в историю науки (1987 год) как первое исследование химической реакции в реальном масштабе времени с фемтосекундным разрешением.

Другой знаменитый эксперимент был проведен спустя год. В нем изучалась динамика разрыва связи в молекуле NaI:



$$NaI \to Na + I.$$

Импульс накачки, действуя на молекулу, находящуюся в основном ионном состоянии Na^+I^-, переводит ее в возбужденное ковалентное состояние NaI.

В возбужденной молекуле ядра Na и I начинают двигаться относительно друг друга (рис. 26.2). Когда расстояние становится равным примерно 6.9 Å, они достигают точки пересечения потенциальных кривых ионного и ковалентного состояний. После этого у молекулы две возможности: остаться в неустойчивом ковалентном состоянии и распасться на нейтральные атомы Na и I или перейти в устойчивое (связанное) ионное состояние, в котором будут продолжаться колебания ядер. При каждом прохождении точки пересечения потенциалов часть молекул распадается на атомы, а другая часть продолжает колебания.

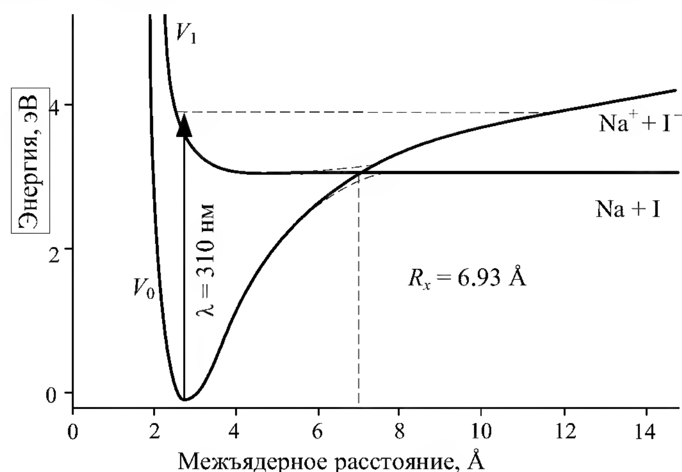


Рис. 26.2

Потенциальные кривые ионного и ковалентного электронных состояний молекулы NaI. При прохождении точки пересечения слева направо возбужденная молекула может либо перейти в ионное состояние и остаться на верхней кривой, либо перейти в ковалентное состояние на нижнюю кривую и распасться на атомы. Вероятность распада при каждом прохождении составляет около 12%

Если второй, зондирующий, импульс возбуждает свободные атомы натрия, то экспериментальный сигнал будет иметь ступенчатую форму: при каждом прохождении точки пересечения он будет возрастать за счет распада молекул и появления новых атомов натрия (рис. 26.3.а). Если же зондирующий импульс возбуждает активированный комплекс, т.е. колеблющуюся молекулу, то экспериментальный сигнал будет иметь вид всплесков, каждый из которых соответствует определенной конфигурации возбуждаемого комплекса (рис. 26.3.б). Уменьшение интенсивности сигналов переходного комплекса позволяет оценить вероятность распада активированного комплекса при прохождении точки пересечения, которая составляет около 12%. Кроме того, расстояние между пиками показывает период колебаний и распадов активированного комплекса, который равен около 1.25 пс (1 пс = 1000 фс). Наконец, можно оценить время жизни активированного комплекса, который существует примерно в течение 10 колебаний. Таким образом, меняя время задержки между импульсами и длину волны зондирующего импульса, можно в реальном времени наблюдать переходы между ионным и ковалентным состояниями молекулы NaI и образование атомов натрия при диссоциации молекулы.

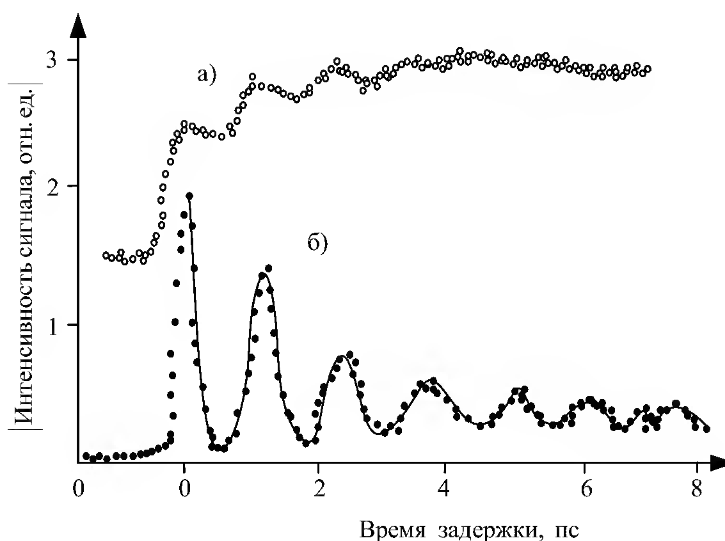


Рис. 26.3 *Экспериментальные сигналы, отражающие динамику распада молекулы NaI. а) Сигнал, полученный при возбуждении продукта реакции – свободного атома натрия. Ступенчатое увеличение интенсивности сигнала отражает накопление атомов натрия при периодической диссоциации. б) Сигнал, полученный при возбуждении активированного комплекса. Уменьшение интенсивности сигнала отражает понижение концентрации возбужденных молекул NaI за счет периодического распада*

Эти работы привели к настоящему взрыву исследований динамики химических реакций. Для иллюстрации возможностей фемтосекундной

импульсной спектроскопии в исследовании химической динамики перечислим некоторые основные типы таких реакций:

- фотодиссоциация (HgI_2, CH_3I, NaI)
- бимолекулярные реакции ($Br + I_2 \to BrI + I$)
- изомеризация (*цис*-$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 \to$ *транс*-$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$)
- элиминирование ($CF_2ICF_2I \to C_2F_4 + I_2$)
- реакции Дильса–Альдера
- реакции с переносом заряда
- внутримолекулярный и межмолекулярный перенос протона (кислотно-основные реакции)
- таутомеризация.

Во всех этих случаях удалось полностью описать динамику образования и распада переходного комплекса в реальном масштабе времени.

Данный метод исследования сверхбыстрых процессов может быть использован не только для анализа реакций в газовой фазе и в молекулярных пучках, но и для изучения процессов в растворах и на межфазных границах. Выяснение механизмов перераспределения энергии в сложных молекулах позволит предсказывать реакционную способность молекул и создавать новые синтетические методы. Анализ динамики реакций на поверхности может прояснить многое в механизмах действия гетерогенных катализаторов. Применение фемтосекундных импульсов в биохимии поможет выявить тонкие детали механизмов действия биологически активных молекул.

Другой важный аспект изучения сверхбыстрых процессов связан с возможностью управления этими процессами. После того, как были достигнуты первые успехи в изучении динамики реакций в реальном времени, встал вопрос о том, как можно пускать химическую реакцию по заранее запланированному пути и с заданной скоростью. Первые же расчеты показали, что, применяя сложные последовательности лазерных импульсов, частота которых зависит от времени, можно концентрировать элементарное возбуждение в любой части молекулы. В некоторых простых случаях удалось экспериментально осуществить селективный разрыв химической связи (см. далее).

Волновой пакет – основное понятие химической динамики

В основе теоретического описания фемтосекундных экспериментов лежит квантовая механика, точнее – ее раздел квантовая динамика, который рассматривает зависящие от времени процессы. Взаимодействие лазерных импульсов с веществом и движение электронов и ядер в процессе химических реакций описываются разными модификациями од-

ного и того же уравнения – временного уравнения Шредингера. Методы его решения зависят от типа изучаемой системы и бывают весьма разнообразными: численными и аналитическими, квантовыми и квазиклассическими.

Обычный непрерывный свет с длиной волны λ обладает энергией (в расчете на один фотон):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (26.3)$$

где ν – частота света. Поглощая такой свет, молекула переходит во вполне определенное возбужденное состояние с конкретной энергией (рис. 26.4.а).

Особенность сверхкоротких лазерных импульсов состоит в том, что они могут возбуждать несколько (или даже много) энергетических состояний изучаемой системы одновременно (рис. 26.4.б). Длительность импульса Δt и его энергетическая ширина ΔE связаны соотношением неопределенности «энергия-время»:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \frac{h}{2\pi}. \quad (26.4)$$

Чем короче импульс, тем больший диапазон энергий возбужденного состояния он может охватить. Так, импульс длительностью 50 фс имеет ширину $2 \cdot 10^{-21}$ Дж, что в обычных спектроскопических единицах составляет 700 см$^{-1}$. Такой импульс может возбудить 5-6 колебательных состояний молекулы I_2 (разница между соседними состояниями равна 125 см$^{-1}$) или 10–11 колебательных состояний молекулы Na_2 (разница между соседними состояниями 69 см$^{-1}$). Более длинные (и более узкие по энергии) импульсы длительностью порядка нескольких пикосекунд (1 пс = 10^{-12} с) используют для возбуждения высоколежащих (так называемых ридберговских) электронных состояний атомов.

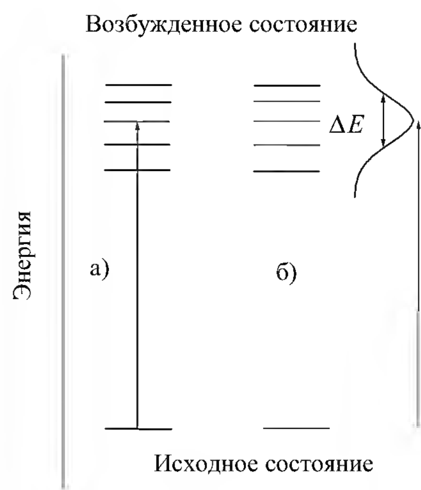


Рис. 26.4 *Переходы между энергетическими уровнями под действием: а) непрерывного, б) импульсного лазерного излучения. В первом случае образуется стационарное состояние, во втором – нестационарное (волновой пакет)*

После действия светового импульса система может с разной вероятностью находиться в любом из состояний, попадающих в энергетиче-

ский интервал ΔE. В соответствии с квантовым принципом суперпозиции ее волновая функция в начальный момент времени $t = 0$ имеет вид:

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \Psi_n(x) , \tag{26.5}$$

где x – совокупность координат, n – набор квантовых чисел, определяющих энергетический спектр системы, c_n представляет собой амплитуду вероятности возбуждения n-го состояния.

Волновая функция, описывающая систему, в которой когерентно возбуждены одновременно несколько стационарных состояний, называется *волновым пакетом*.

Волновой пакет – когерентная суперпозиция возбужденных состояний или, проще говоря, линейная комбинация их волновых функций $\Psi_n(x)$ с коэффициентами (весовыми множителями) c_n, равными амплитудам вероятностей возбуждения соответствующих состояний

Главное свойство волнового пакета состоит в том, что он описывает нестационарное состояние атома или молекулы и, следовательно, зависит от времени. Эта зависимость определяется энергиями состояний E_n, входящих в волновой пакет:

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \exp\left(-iE_n t\right) \Psi_n(x) . \tag{26.6}$$

Это общее выражение описывает все многообразие волновых пакетов, возбуждаемых в атомах или молекулах.

Свойства волновых пакетов (их форма, спектр, траектория движения и энергия) определяются двумя основными факторами:

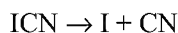
1) спектральными свойствами изучаемой системы, т.е. уровнями энергии E_n и волновыми функциями Ψ_n возбуждаемых состояний;
2) условиями формирования волнового пакета, т.е. исходным состоянием системы и свойствами светового импульса (его длительностью и длиной волны).

Последнее обстоятельство, а именно зависимость волнового пакета от свойств импульса, т.е. от условий эксперимента, позволяет *управлять динамикой* атомной или молекулярной системы.

Исходные колебательные волновые пакеты, образующиеся в молекулах под действием фемтосекундных импульсов, обычно сильно локализованы в пространстве, т.к. расстояние между ядрами в молекуле при оптическом возбуждении практически не изменяется. После того, как возбуждающий световой импульс закончился, в молекуле формируется нестационарное состояние и волновой пакет начинает движение в силовом поле молекулы, то есть по поверхности потенциальной энергии.

Что происходит с волновым пакетом при химической реакции? Это зависит от вида поверхности потенциальной энергии данной реакции. Если энергия пакета превышает значение потенциальной энергии при больших расстояниях, то волновой пакет уходит на бес-

конечность и молекула распадается на части – происходит фотодиссоциация, например:



$$ICN \rightarrow I + CN$$

(рис. 26.5.а). Такое движение называют инфинитным, то есть неограниченным.

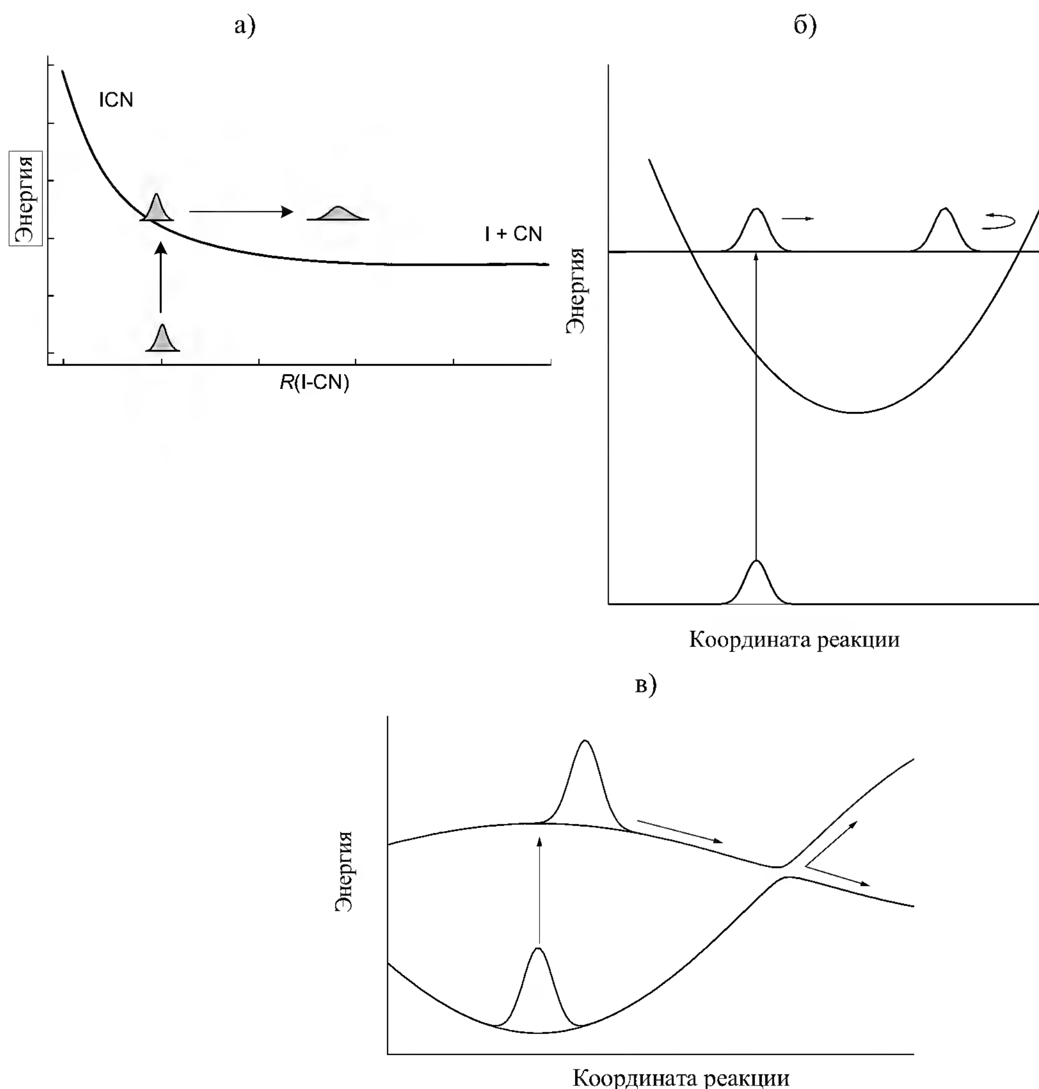
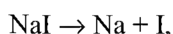


Рис. 26.5 *Основные виды движения волновых пакетов по поверхностям потенциальной энергии. а) Инфинитное движение приводит к диссоциации. б) Колебательное движение в связанном состоянии. в) Расщепление в области пересечения поверхностей потенциальной энергии*

Если в процессе движения волновой пакет достигает области, где потенциальная энергия молекулы превышает его энергию, то направление его движения меняется на противоположное – пакет как бы отража-

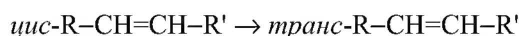
ется от стенки потенциальной поверхности (рис. 26.5.б). Такое движение называют колебательным; оно может продолжаться достаточно долго – до тех пор, пока не произойдет самопроизвольное испускание света или не подействует пробный лазерный импульс, который переведет молекулу в другие электронные состояния.

Самые разнообразные химические превращения могут происходить в тех областях, где потенциальные поверхности разных электронных состояний пересекаются (рис. 26.2, 26.5.в). Эти области в квантовой динамике называют коническими пересечениями. Достигая конических пересечений, волновой пакет расщепляется: одна его часть продолжает движение в том же самом состоянии, а вторая переходит в другое состояние, что может в дальнейшем приводить к различным процессам: диссоциации



$$\mathrm{NaI} \rightarrow \mathrm{Na} + \mathrm{I},$$

изомеризации



цис-R–CH=CH–R' → *транс*-R–CH=CH–R'

или безызлучательным переходам, при которых энергия возбуждения рассеивается по другим степеням свободы. Вероятность электронного перехода в области конического пересечения зависит от вида потенциальных поверхностей и скорости волнового пакета.

Зная зависимость волнового пакета от времени, $\Psi(x,t)$, можно определить вероятность отдельных каналов химической реакции – то есть, выход продуктов, а также время протекания реакции. Для экспериментального измерения этих величин используют серию пробных лазерных импульсов, действующих на реагирующую молекулу в различные моменты времени. Если пробный импульс включен через время t после импульса накачки и переводит молекулу в состояние с волновой функцией $G(x)$, то интенсивность экспериментально измеряемого сигнала пропорциональна квадрату интеграла перекрывания волнового пакета и этой функции:

$$I(t) \sim \left| \int \Psi(x,t) \cdot G(x) dx \right|^2 . \qquad \textbf{(26.7)}$$

Анализируя зависимость сигнала от времени задержки t можно сделать выводы о динамике реакции и определить ее характеристики.

Квантовое управление химическими реакциями

Одна из основных задач химической кинетики состоит в определении механизма химической реакции. Химическая динамика ставит более амбициозную задачу – конструирование этих механизмов. Главная идея квантового управления элементарными химическими реакциями

состоит в том, чтобы, используя лазерные импульсы, перевести ядра атомов по координате реакции из области реагентов через возбужденные состояния в область искомых продуктов (рис. 26.6).

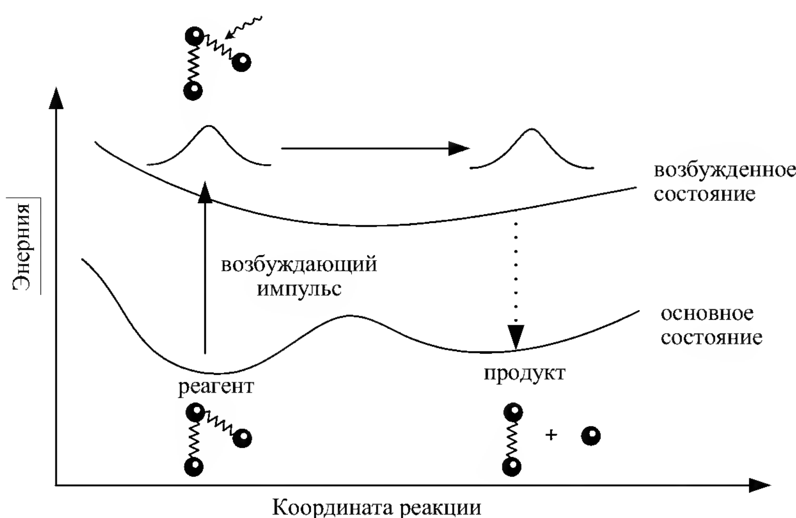


Рис. 26.6 *Управление фотохимической реакцией по схеме «нагрузка-разгрузка». Первый лазерный импульс создает волновой пакет в возбужденном состоянии исходного вещества, а второй переводит продукты реакции в основное состояние*

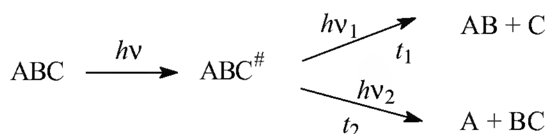
Пассивное управление – временной контроль

Первая схема квантового управления была предложена в 1986 г. Она основана на использовании двух лазерных импульсов и называется «pump-dump», что можно перевести как «нагрузка-разгрузка». В этой схеме первый лазерный импульс переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, где создается волновой пакет. Он движется по возбужденному состоянию вдоль координаты реакции, и когда достигает области продуктов, применяют второй импульс, который переводит молекулу обратно в основное состояние, соответствующее продуктам реакции (рис. 26.6).

В химической динамике такое управление называют *пассивным*, поскольку движение созданного волнового пакета в возбужденном состоянии определяется только свойствами молекулы. Экспериментатор не вмешивается в это движение, а только ждет, когда пакет доберется до заданного участка поверхности; после этого применяется второй импульс. В такой схеме есть один *управляющий параметр* – время задержки между первым и вторым импульсами.

Меняя время задержки, можно направлять реакцию по тому или иному пути в случае конкурирующих процессов. Так, например, трех-

атомная молекула ABC может диссоциировать по одному из двух направлений:



Применение двухимпульсной схемы «нагрузка-разгрузка», в принципе, может позволить осуществить селективный разрыв любой из связей. Первый лазерный импульс создает в возбужденном состоянии волновой пакет, который движется по потенциальной поверхности, в определенные моменты времени проходя над участками поверхности основного состояния, соответствующими разрыву одной или другой связи (рис. 26.7.). Если в такой момент подействовать на молекулу вторым импульсом, то произойдет переход в основное состояние, в котором молекула распадается по заданному направлению.

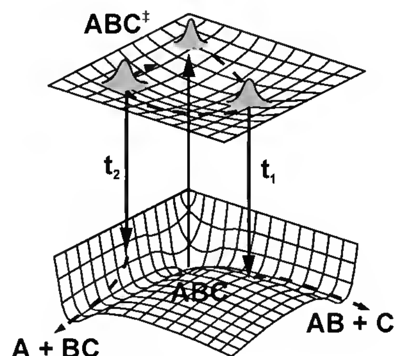


Рис. 26.7 *Схема пассивного управления диссоциацией трехатомной молекулы. Первый лазерный импульс возбуждает молекулу: ABC → $ABC^{\#}$, а второй, пущенный с задержкой t_1 или t_2 относительно первого, переводит ее в состояние, в котором селективно разрывается связь B–C или A–B*

Появление этой идеи ознаменовало начало развития нового направления в химической динамике – *химии отдельных связей* (*bond-specific chemistry*). Практическая реализация ее требует привлечения и других методов управления, так как обычно движение волнового пакета имеет более сложный характер, чем показано на рис. 26.7.

Целевое состояние – частотный контроль

Движение волнового пакета в возбужденном состоянии определяется не только потенциальной энергией молекулы, но и формой возбуждающего светового импульса, который создавал этот пакет. Поэтому в поисках новых управляющих параметров химики обратились к электрическому полю лазерного импульса. Зависимость напряженности поля от времени имеет вид:

$$E(t) = E_0 f(t) e^{-i\omega_0 t}, \qquad \textbf{(26.8)}$$

где E_0 – амплитуда поля, ω_0 – центральная частота, $f(t)$ – форма импульса.

Функция $f(t)$ и есть основной инструмент управления. Она определяет важнейшие свойства светового импульса – его длительность (то есть время, за которое $f(t)$ спадает до нуля) и частотный состав, который описывается преобразованием Фурье от функции $E(t)$:

$$\tilde{E}(\omega) = \int E(t) e^{i\omega t} dt \,. \tag{26.9}$$

Для того, чтобы направить реакцию по нужному пути, выбирают целевое состояние – то есть определяют, в какое место на потенциальной поверхности и через какое время должен попасть волновой пакет. Затем решают задачу квантового управления: если известна потенциальная поверхность и дано целевое состояние, то какой должна быть форма светового импульса $f(t)$, чтобы волновой пакет достиг этого состояния?

Решение этой задачи, которое находят с помощью численных методов квантовой динамики, обычно приводит к функциям довольно сложного вида (рис. 26.8), однако современные экспериментаторы научились получать световые импульсы практически любой формы. Для этого используют специальное устройство, называемое «шэйпером» (от англ. *shape* – форма). В шэйпере входной импульс простого вида разлагают на отдельные частоты, а затем методами нелинейной оптики одни частоты удаляют, другие усиливают, третьи изменяют и получают заданный импульс. На рис. 26.8 показано, как, управляя формой импульса, можно изменять соотношение различных продуктов диссоциации комплексного соединения железа.

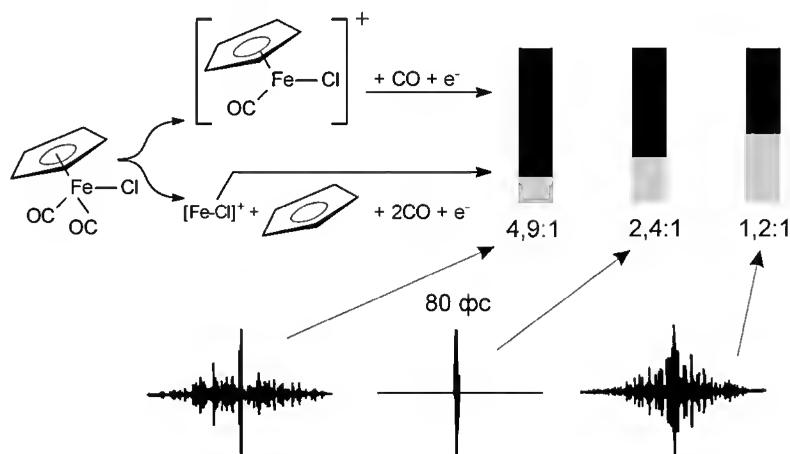
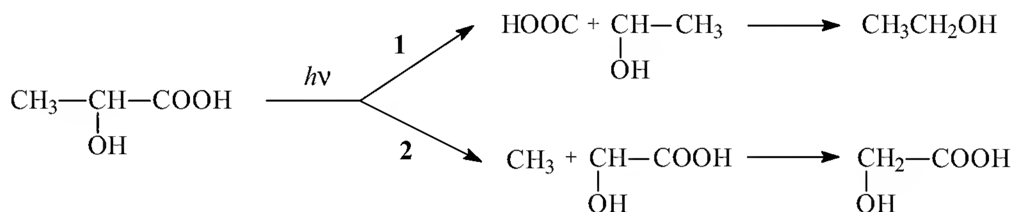


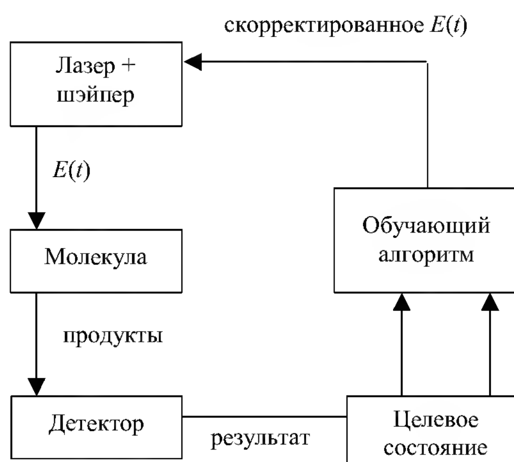
Рис. 26.8 *Зависимость выхода продуктов разложения хлорида-дикарбонила циклопентадиенилжелеза от формы лазерного импульса*

Использование шэйперов во многих случаях позволяет резко увеличить селективность фотохимических реакций. Так, например, с помощью света можно превратить молочную кислоту в спирт. Молекула молочной кислоты при лазерном облучении распадается по двум направлениям:



Под действием обычного лазерного импульса соотношение конкурирующих продуктов распада: HOOC / CH_3 = 24. При оптимизации формы импульса оно возрастает до 130, т.е. почти вся молочная кислота превращается в этанол.

В самых современных приборах для расчета формы импульса используют обучающие алгоритмы. Общий принцип их действия такой: фотохимическую реакцию проводят с произвольно выбранным лазерным импульсом и сравнивают состояние продуктов с целевым состоянием, затем используя теорию оптимального управления в форму импульса вносят поправки, и снова проводят реакцию, и так далее до тех пор, пока не будет достигнуто целевое состояние.



Про такую процедуру говорят, что «лазер учится управлять молекулой».

Активное управление – временной контроль

В схемах активного управления используют квантовый принцип интерференции. Молекулу возбуждают не одним, а двумя одинаковыми импульсами с небольшой задержкой между ними. В результате двухканального возбуждения молекула оказывается в смешанном состоянии

$$\Psi(x,t) = \Psi_1(x,t) + \Psi_2(x,t), \tag{26.10}$$

где волновые пакеты $\Psi_1(x,t)$ и $\Psi_2(x,t)$ отвечают возбуждению первым и вторым импульсами, соответственно. Суммарная заселенность возбужденного состояния

$$P = |\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + 2\Psi_1{}^*\Psi_2 = P_1 + P_2 + 2\Psi_1{}^*\Psi_2 \tag{26.11}$$

складывается из заселенностей P_1 и P_2, создаваемых каждым импульсом по отдельности, и интерференционного члена $\Psi_1{}^*\Psi_2$, величина ко-

торого определяется разностью фаз между состояниями 1 и 2 и пространственным перекрыванием соответствующих волновых пакетов.

Именно интерференционное слагаемое обеспечивает активное управление. В зависимости от времени задержки между двумя импульсами оно может быть положительным или отрицательным, то есть второй импульс может увеличивать или уменьшать заселенность возбужденного состояния, созданную первым импульсом. Это похоже на то, как при интерференции двух световых лучей с постоянной разностью фаз суммарная интенсивность света в одних местах увеличивается, а в других уменьшается. Использование интерференционных эффектов дает еще один параметр для управления, а именно разность фаз между волновыми пакетами.

Как и в случае пассивного управления, результат зависит от времени задержки между лазерными импульсами, однако важное отличие между методами управления состоит в том, что в схеме «нагрузка-разгрузка» первый импульс начинает реакцию, а второй ее заканчивает, тогда как при активном управлении оба импульса – возбуждающие.

Мы рассмотрели три простейшие схемы квантового управления фотохимическими реакциями, протекающими под действием лазерных импульсов. В этих схемах управляющими параметрами являются время задержки между возбуждающим и считывающим импульсами, форма лазерного импульса и разность фаз между волновыми пакетами, созданными двумя возбуждающими импульсами. Существуют и другие управляющие параметры, которые мы не рассматривали, а именно – длительность импульса, интенсивность электрического поля, зависимость несущей частоты от времени (ее называют чирпом), поляризация импульса. Обычно для того чтобы направить фотохимическую реакцию по выбранному пути используют многопараметрические методы управления, представляющие собой сочетание простых схем.

Теория квантового управления фотохимическими процессами хорошо разработана и объединяет методы квантовой динамики, квантовой химии и теории оптимального управления. Практическое состояние работ в этой области таково, что на конкретных примерах показана принципиальная возможность эффективного управления фотохимическими реакциями в газовой, жидкой и твердой фазах. В частности, предложены методы лазерного разделения изотопов, управления стереохимической чистотой продуктов органических реакций и управления потоком энергии в процессе фотосинтеза. В ближайшее десятилетие можно ожидать первых практических приложений квантового управления не только в химии, но и в биологии, медицине, лазерной технологии и телекоммуникациях.

Глава 6
Элементы неравновесной термодинамики

§ 27. Линейная неравновесная термодинамика

Для достижения равновесия иногда требуются очень большие времена, поэтому при моделировании реальных систем и процессов приходится использовать представления о метастабильных или неравновесных состояниях. Неравновесные процессы, в отличие от равновесных, протекают с конечной скоростью. Введение в термодинамику новой переменной – времени – приводит к некоторым изменениям в математическом аппарате. При этом почти все закономерности и подходы, которые были сформулированы при рассмотрении равновесных процессов, остаются справедливы и для описания неравновесных процессов, если исходить из концепции *локального равновесия*.

Локальное равновесие – термодинамическое равновесие, реализуемое в малых частях неравновесной системы. Такие части системы называют *элементарными объемами*. Элементарный объем велик по сравнению с расстояниями между молекулами и мал по сравнению с неоднородностями среды. Величины, отнесенные к физически бесконечно малым частям системы, называют *локальными макроскопическими величинами*. Время установления локального равновесия при температурах, близких к комнатной, составляет, например, в газах $10^{-12} \div 10^{-10}$ с, так что гипотеза о локальном равновесии справедлива практически всегда, за исключением очень быстрых процессов (некоторые из них рассмотрены в § 26).

При наличии локального равновесия значения термодинамических переменных определяют для каждого элементарного объема. Вся система рассматривается как совокупность взаимодействующих частей, характеризующихся различными значениями этих переменных. При этом принимают, что локальные макроскопические величины не зави-

сят от состояния соседних элементарных объемов. Экстенсивные переменные заменяются плотностями, которые, как и интенсивные переменные, являются функциями координат x и времени t:

- $s(x,t)$, $u(x,t)$, $n_j(x,t)$ – энтропия, внутренняя энергия и количество j-го вещества в единичном объеме;
- $T(x,t)$, $p(x,t)$, $\mu_i(x,t)$ – температура, давление и химический потенциал i-го компонента единичного объема.

В основе термодинамики неравновесных процессов лежат те же законы, что и для равновесной термодинамики, но появляется ряд дополнительных соотношений, связанных с введением в явном виде понятия времени. Выражение обобщенного 1-го и 2-го законов термодинамики можно записать следующим образом (см. § 4):

(27.1.а) $$dU = \delta_e Q + \delta_i Q + \sum_i P_i dx_i = Td_eS + Td_iS + \sum_i P_i dx_i ,$$

где P_i – обобщенные силы, x_i – обобщенные координаты.

В изолированной системе $\delta_e Q = 0$ и

(27.1.б) $$dU = Td_iS + \sum_i P_i dx_i .$$

Таким образом, для описания неравновесных процессов надо указать способ расчета или измерения функции d_iS, называемой *производством энтропии*. Если процесс осуществляется равновесно и обратимо, то совершаемая работа – максимальна, если неравновесно, то работа оказывается меньше, часть ее как бы «теряется». Разность между работой, которую система могла бы совершить при обратимом процессе, и работой, совершаемой при необратимом процессе, называют *потерянной работой*, δW^*

(27.2) $$\delta W^* = \delta W^{max} - \delta W = \sum_i \Delta P_i dx_i ,$$

где ΔP_i – разница между значениями i-ой обобщенной силы при обратимом и необратимом процессах.

Вместо абсолютных величин разности ΔP_i обычно используют градиенты P, так как в явлениях переноса скорости процессов связаны не с ΔP_i , а с grad P_i. Градиенты сил определяют меру неравновесности системы и являются движущими силами процессов, их обозначают Y_i и называют *обобщенными термодинамическими силами*[1]

(27.3) $$Y_i = \text{grad}\, P_i.$$

---

[1] В равновесной термодинамике используется понятие «обобщенные силы», а в неравновесной – «обобщенные термодинамические силы». Несмотря на схожесть названий, это – разные понятия.

В соответствии с первым законом термодинамики, «потерянная» работа должна проявиться в другой форме, например, в форме *некомпенсированной теплоты*, $\delta_i Q$ (теплоты Клаузиуса), см. также § 4:

$$\delta_i Q = T d_i S = \sum_i \Delta P_i dx_i = \sum_i Y_i dx_i \; . \qquad \textbf{(27.4)}$$

Если разделить выражение (27.4) на объем V и продифференцировать по времени в предположении независимости Y_i от времени, получим соотношение:

$$\frac{1}{V}\frac{\delta_i Q}{dt} = T\frac{1}{V}\frac{d_i S}{dt} = \sum_i Y_i \frac{1}{V}\frac{dx_i}{dt} \, . \qquad \textbf{(27.5)}$$

Выражение в левой части называют *локальной функцией диссипации*:

$$\Psi = \frac{1}{V}\frac{\delta_i Q}{dt} \, . \qquad \textbf{(27.6)}$$

Знак функции диссипации определяет тип процесса. Если $\Psi = 0$, то процесс равновесный, если $\Psi > 0$, то самопроизвольно идет прямой неравновесный процесс, если $\Psi < 0$, то – обратный. Величину

$$\sigma = \frac{1}{V}\frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i s}{dt} \qquad \textbf{(27.7)}$$

называют *локальной скоростью возникновения энтропии*. Полную скорость возникновения энтропии рассчитывают, суммируя локальные значения.

Изменение обобщенной координаты в единицу времени в единице объема есть *обобщенная объемная плотность потока*:

$$J_i = \frac{1}{V}\frac{dx_i}{dt} \, . \qquad \textbf{(27.8)}$$

С учетом введенных функций уравнение (27.5) можно представить в виде:

$$\Psi = T\sigma = \sum_i J_i Y_i \qquad \textbf{(27.9.а)}$$

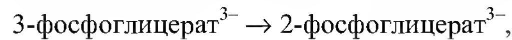
или

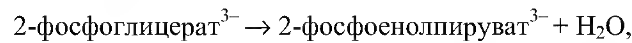
$$\sigma = \sum_i J_i Y_i / T \, . \qquad \textbf{(27.9.б)}$$

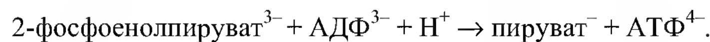
Последнее равенство называют *соотношением де Донде*, оно показывает, что производство энтропии является билинейной формой по силам и потокам. При одновременном протекании нескольких процессов функция диссипации представляет собой сумму функций для каждого из них. Функции диссипации для отдельных процессов могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. При этом сум-

марный процесс возможен при $\Psi > 0$, даже если некоторые $\Psi_i < 0$. Это означает, что в совокупности процессов могут осуществляться превращения, которые по отдельности не реализуются.

Такие тандемные реакции широко распространены в биохимических системах. Например, при гликолизе протекают следующие реакции:


3-фосфоглицерат$^{3-}$ → 2-фосфоглицерат$^{3-}$,


2-фосфоглицерат$^{3-}$ → 2-фосфоенолпируват$^{3-}$ + H_2O,


2-фосфоенолпируват$^{3-}$ + АДФ$^{3-}$ + H^+ → пируват$^-$ + АТФ$^{4-}$.

Изомеризация 3-фосфоглицерата в 2-фосфоглицерат характеризуется отрицательным значением Ψ. Однако для двух последующих реакций $\Psi > 0$, так что суммарное значение функции диссипации оказывается положительным, и процесс превращения фосфоглицерата в пируват протекает самопроизвольно.

Для расчетов производства энтропии и функции диссипации необходимо конкретизировать природу действующих термодинамических сил и выразить потоки через термодинамические переменные, измеримые в опыте. В табл. 27.1 приведены примеры различных процессов, действующих термодинамических сил и сопряженных с ними потоков.

Таблица 27.1 **Термодинамические силы и сопряженные с ними потоки**

Процесс	Обобщенная сила *Y/T*	Поток J
теплопроводность	grad $1/T$	$\mathbf{J}_U = -\kappa \cdot \text{grad}\, T(x)$
диффузия i-го вещества	$-\text{grad}\, \mu_i/T$	$\mathbf{J}_i = -D_i \cdot \text{grad}\, n_i(x)$
электропроводность	$-\text{grad}\, \varphi/T = \mathbf{E}/T$	$\mathbf{J}_I = \mathbf{E}/\rho$, $I = U/R$
химическая реакция	A/T	$J_r = \dfrac{1}{V}\dfrac{d\xi}{dt}$

В таблице приняты следующие обозначения: T – температура, μ – химический потенциал, φ – электрический потенциал, $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, A – химическое сродство, κ – коэффициент теплопроводности, D – коэффициент диффузии, n – количество вещества, I – сила тока, R – сопротивление, ρ – удельное сопротивление, U – напряжение, ξ – химическая переменная, V – объем.

В равновесном состоянии функция диссипации равна нулю, также равны нулю обобщенные потоки и термодинамические силы. При отклонении от равновесного состояния в системе возникают потоки. Если поток вызван только сопряженной с ним силой, то его называют *самопроизвольным*. Часто изменение одной из обобщенных координат вызывает изменение других обобщенных координат даже при скомпенсированности соответствующих сопряженных сил. В этом случае говорят об *эффекте увлечения одних обобщенных координат другими*, а вы-

званные потоки называют *вынужденными*. Примеры некоторых перекрестных процессов приведены в табл. 27.2.

Перекрестные процессы **Таблица 27.2**

Эффект	Суть явления	Сопряженный поток J	Обобщенная сила Y/T
Зеебека	появление разности электрических потенциалов на концах двух разных металлических проводников при нагревании места их спая	$\mathbf{J}_I$	grad $1/T$
Пельтье	выделение или поглощение теплоты в месте спая металлических проводников при фиксированной разности потенциалов на концах термопары (T = const)	$\mathbf{J}_U$	–grad φ/T
термодиффузия	возникновение градиента концентраций при наличии градиента температур	$\mathbf{J}_i$	grad $1/T$
термоосмос	возникновение разности температур по обе стороны пористой мембраны при потоке через нее газа или жидкости	$\mathbf{J}_U$	–grad p/T

В общем случае любой поток является функцией всех k термодинамических сил:

$$J_i = J_i(Y_1, Y_2, \ldots..Y_k). \tag{27.10}$$

Разлагая функцию J_i в ряд вблизи состояния равновесия ($Y_1 = 0$, $Y_2 = 0$, …, $Y_k = 0$)

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_n \frac{\partial^2 J_i}{\partial Y_k \partial Y_n} Y_k Y_n + \ldots$$

и ограничиваясь первым ненулевым членом ряда ($J_i(0) = 0$), приходим к соотношению

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k = \sum_k L_{ik} Y_k \,. \tag{27.11}$$

Коэффициенты L_{ik} называют *феноменологическими коэффициентами Онсагера*. Экспериментально определить значение всех феноменологических коэффициентов удается в редких случаях, поэтому для упрощения выражений, описывающих потоки, используют:

- соотношения взаимности Онсагера,
- принцип Кюри.

Соотношения взаимности Онсагера

Теория Онсагера базируется на предположении, что в случае выполнения линейных феноменологических законов

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

Физический смысл этого равенства – влияние силы Y_k на поток J_i такое же, как влияние силы Y_i на поток J_k. Онсагер исходил из того, что это равенство справедливо в силу микроскопической обратимости:

□ ***Переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) А и В должны происходить в прямом и обратном направлениях в заданный промежуток времени с одинаковой частотой.***

Это утверждение, по сути, есть не что иное, как принцип детального равновесия, который является одним из основных положений химической кинетики.

Принцип Кюри

Неравновесные потоки принято подразделять по тензорной размерности на:

- скалярные (тензор нулевого ранга; примеры – химические реакции, структурные изменения);
- векторные (тензор первого ранга; примеры – диффузия, теплопроводность в изотропных средах);
- тензорные (тензор выше первого ранга; примеры – вязкие течения, теплопроводность в анизотропной среде).

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь потоков различной тензорной размерности:

□ ***В изотропной системе потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.***

В соответствии с этим принципом некоторые из слагаемых в уравнении (27.11) могут быть исключены из рассмотрения. Так, скалярная термодинамическая сила – химическое сродство – не может вызвать тепловой поток, который обладает меньшей симметрией из-за своей направленности: химическая реакция изотропна, а поток теплоты – анизотропен (сродство не зависит от пространственной координаты, а температура – зависит).

Например, если в системе происходят химическая реакция и перенос теплоты, то скорость возникновения энтропии следует записать в виде

(27.12)

$$\sigma = \mathbf{J}_Q \operatorname{grad}\frac{1}{T} + \frac{A}{T} r =$$

$$= \left(L_{QQ} \cdot \operatorname{grad}\frac{1}{T} + L_{Qc} \cdot \frac{A}{T} \right) \operatorname{grad}\frac{1}{T} + \frac{A}{T} \left(L_{cc} \cdot \frac{A}{T} + L_{cQ} \cdot \operatorname{grad}\frac{1}{T} \right).$$

Это выражение можно упростить, так как в соответствии с принципом Кюри $L_{Qc} = 0$, и с учетом соотношений взаимности $L_{cQ} = 0$:

(27.13)

$$\sigma = \left(L_{QQ} \cdot \operatorname{grad}\frac{1}{T} \right) \operatorname{grad}\frac{1}{T} + \frac{A}{T} \left(L_{cc} \cdot \frac{A}{T} \right).$$

Неотрицательное значение функции диссипации при самопроизвольных процессах накладывает определенные ограничения на значения коэффициентов Онсагера[1] (см. пример 27-4):

- ***Прямые коэффициенты должны быть обязательно положительными, а перекрестные могут иметь любой знак.***

Рассмотренные выше процессы в неравновесных системах относятся к классу линейных процессов. Согласно *теореме Глансдорфа–Пригожина*

- ***В линейном режиме все системы, подверженные потоку энергии и вещества, приходят к стационарному состоянию, в котором производство энтропии минимально.***

В общем случае, когда линейные феноменологические соотношения не выполняются, поведение системы может быть очень сложным. Системы, находящиеся вдали от равновесия, в термодинамическом отношении могут вести себя совсем иначе, порой в противоречии с принципом минимума производства энтропии (см. § 28).

ПРИМЕРЫ

Пример 27-1. Выведите уравнение для расчета потока, если единственным источником неравновесности в системе является химическая реакция.

Решение. Если единственным источником неравновесности в системе является химическая реакция, то согласно соотношению (4.14)

$$dS_{U,V} = d_{\text{i}}S = -\frac{\sum_i \mu_i d_{\text{r}} n_i}{T} \geq 0 .$$

Воспользуемся определениями химической переменной и химического сродства

$$d\xi = \frac{d_{\text{r}} n_i}{\nu_i}, \qquad -\sum_i \mu_i \nu_i = A ,$$

в этом случае приходим к выражению

$$Td_{\text{i}}S = -\sum_i \mu_i \nu_i d\xi = A d\xi \geq 0 .$$

Произведение, стоящее справа, – это некомпенсированная теплота. Последнее соотношение называют *неравенством де Донде*:

$$\delta_{\text{i}} Q = A d\xi \geq 0 .$$

[1] См. также п.16.2 в [1] (литература к главе 5).

Разделим обе части этого выражения на объем, V, и продифференцируем по времени, t,:

$$\frac{1}{V}\frac{\delta_i Q}{dt} = T\frac{1}{V}\frac{d_i S}{dt} = A\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} \ge 0 .$$

Сравнивая выражения

$$\sigma = \sum_i J_i Y_i / T \text{ и } \sigma = \left[\frac{A}{T}\right]\cdot\left[\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}\right],$$

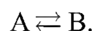
можно сделать вывод, что в случае химической реакции поток J равен

$$J = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}.$$

Производная $\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$ характеризует изменение количества вещества в единицу времени в единичном объеме, т.е. представляет собой *скорость химической реакции.*

Ответ. $J = r$.

Пример 27-2. Получите выражение для производства энтропии ($V = 1$) как функции времени, если в системе протекает элементарная обратимая реакция первого порядка



$$A \rightleftarrows B.$$

В начальный момент времени в системе присутствует только вещество А (концентрация a_0). Константа скорости прямой реакции равна k_1, а обратной k_2. Постройте графики зависимости производства энтропии от времени и химического сродства от химической переменной (ξ).

Решение. Производство энтропии в единичном объеме связано с химическим сродством соотношением (см. предыдущую задачу):

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T}\frac{d\xi}{dt}.$$

Для обратимой реакции $A \rightleftarrows B$ скорость реакции в единице объема равна

$$\frac{d\xi}{dt} = \vec{r} - \overleftarrow{r} = k_1(a_0 - \xi) - k_2\xi = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} - \xi\right),$$

где $\vec{r}, \overleftarrow{r}$ – скорости прямой и обратной реакций.

Химическое сродство связано с константой равновесия реакции следующим образом:

$$-A = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT\ln\frac{a_B}{a_A} = -RT\ln K + RT\ln\frac{\gamma_B c_B}{\gamma_A c_A}.$$

Если система близка к идеальной ($\gamma_i = 1$), то

$$-A = RT\ln\frac{k_2}{k_1} + RT\ln\frac{c_B}{c_A} = RT\ln\frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} = RT\ln\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}}.$$

Подставляя в исходную формулу выражения для A и $\frac{d\xi}{dt}$, получаем формулу для расчета производства энтропии в единичном объеме:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T}\frac{d\xi}{dt} = R\left(\vec{r} - \overleftarrow{r}\right)\ln\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}}.$$

Конкретизируем выражения для скорости прямой и обратной реакций. При интегрировании дифференциальной формы кинетического уравнения обратимой реакции 1-го порядка получаем

$$\xi = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right).$$

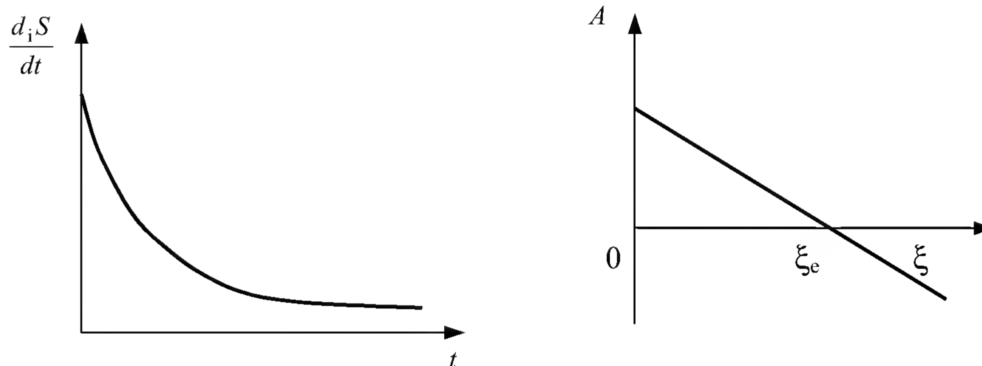
Тогда

$$\vec{r} - \overleftarrow{r} = k_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \text{и} \quad \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)}.$$

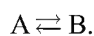
Производство энтропии в единичном объеме составит

$$\frac{d_i S}{dt} = Rk_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t}\ln\frac{k_1 + k_2}{k_2\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)}.$$

Графики функций $\frac{d_i S}{dt} = f(t)$ и $A = f(\xi)$ представлены ниже.



Пример 27-3. В системе единичного объема протекает обратимая элементарная реакция



$$A \rightleftarrows B.$$

Константы скорости прямой и обратной реакций одинаковы и равны k. В начальный момент времени в системе присутствует только исходное вещество (a_0). Определите коэффициент Онсагера.

Решение. Для элементарной химической реакции обобщенная сила равна химическому сродству A, а поток – скорости химической реакции:

$$J_r = r = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}.$$

Учитывая связь между скоростями реакций и химическим сродством

$$\frac{d\xi}{dt} = \vec{r} - \overleftarrow{r}, \qquad A = RT\ln\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}},$$

получаем для скорости обратимой одностадийной реакции:

$$r = \vec{r}\left(1 - e^{-A/RT}\right).$$

При равновесии $A = 0$, вблизи состояния равновесия $A/RT << 1$. Разлагая в ряд выражение для скорости реакции с учетом только первого слагаемого, получаем:

$$r = \vec{r}_{\text{равн}}\frac{A}{RT} + \ldots$$

Сравнивая полученное выражение с феноменологическим соотношением

$$r = \sum_i L_i A$$

приходим к выводу, что

$$L = \frac{\vec{r}_{\text{равн}}}{RT} = \frac{k(a_0 - \xi_e)}{RT}.$$

Пример 27-4. Докажите, что для самопроизвольного неравновесного процесса, в котором действуют две силы, неотрицательному значению функции диссипации соответствуют неотрицательные значения прямых коэффициентов Онсагера.

Решение. В рассматриваемом случае функция диссипации:

$$\Psi = J_1Y_1 + J_2Y_2 = (L_{11}Y_1 + L_{12}Y_2)Y_1 + (L_{21}Y_1 + L_{22}Y_2)Y_2 = L_{11}Y_1^2 + (L_{12} + L_{21})Y_1Y_2 + L_{22}Y_2^2.$$

С учетом соотношений взаимности можно записать:

$$\Psi = L_{11}Y_1^2 + 2L_{12}\,Y_1Y_2 + L_{22}Y_2^2.$$

Функция диссипации Ψ будет неотрицательной, если

$$L_{11} \geq 0,\ L_{22} \geq 0 \text{ и } L_{11}\cdot L_{22} \geq L_{12}^2,$$

что и требовалось доказать.

§ 28. Сильно неравновесные системы

Состояние равновесных и слабо неравновесных систем однозначно определяется принципами экстремумов: максимума энтропии или минимума производства энтропии. Для сильно неравновесных систем *общего экстремального принципа нет*: такие системы развиваются непредсказуемо, при одних и тех же начальных условиях сильно неравновесная система может переходить к разным состояниям.

Изменение во времени (динамика) неравновесных систем описывается дифференциальными уравнениями общего вида:

$$\frac{dx}{dt} = F(x, \lambda, t)\,, \qquad (28.1)$$

где $x(t)$ – набор переменных, характеризующих систему (например, концентрации веществ); λ – набор так называемых управляющих параметров, которые зависят от условий эксперимента (например, скорость потока или разность температур).

Если следить за поведением системы не непрерывно, а через некоторые промежутки времени, то дифференциальное уравнение (28.1) можно заменить эквивалентным разностным уравнением:

$$x_{n+1} = F(x_n, \lambda)\,, \qquad (28.2)$$

где функция $x(t)$ берется только в определенные моменты времени: $x_n = x(t_n)$.

Все многообразие динамических явлений в системах, описываемых уравнениями (28.1) и (28.2), определяется видом функции F. Самые интересные и нетривиальные явления происходят там, где функция F нелинейна, а число переменных – больше одной. Такие системы способны проявлять качественно разные типы поведения: от строго регулярного, периодического и предсказуемого до полностью хаотического. Переход от одного типа поведения к другому происходит при изменении управляющих параметров или начальных условий. Такое поведение характерно для сильно неравновесных систем, где большую роль играет нелинейная зависимость потоков от сил.

Простейшим примером, демонстрирующим зависимость поведения нелинейной системы от управляющих параметров, служит *логистическое* отображение

$$x_{n+1} = rx_n(1 - x_n), \qquad (28.3)$$

которое описывает динамику биологической популяции в замкнутой среде. Здесь x_n – численность популяции за n-й год наблюдения (значения x_n обычно нормируют на единичный интервал), r – параметр, зави-

сящий от условий жизни. В зависимости от значения r, возможны различные сценарии поведения системы (рис. 28.1).

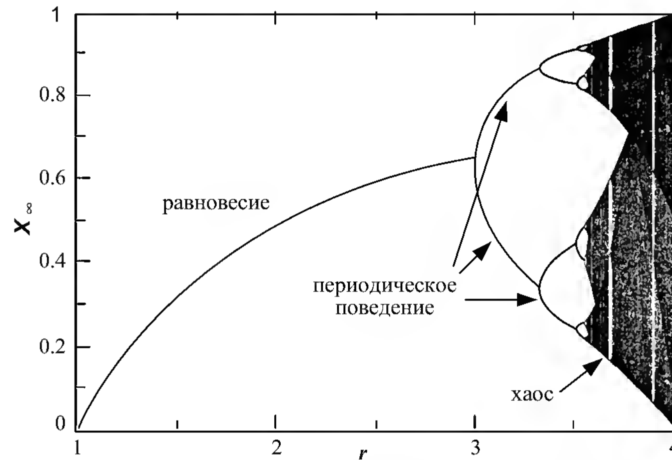


Рис. 28.1 *Предельные значения логистического отображения (28.3) при различных значениях управляющего параметра r*

1. При $r < 1$ популяция исчезает: $x_\infty = 0$.

2. При $1 < r < 3$ численность популяции стремится к единственному предельному значению $x_\infty = 1 - \frac{1}{r}$, которое устойчиво.

3. При $3 < r < r_\infty = 3.5699456\ldots$ предельного значения нет: численность популяции, независимо от начального значения x_0, колеблется между несколькими значениями, число которых равно 2^k, $k = 1, 2, \ldots \infty$ в зависимости от r. Такой режим называют периодическим.

4. При $r_\infty < r < 4$ поведение системы становится полностью хаотическим и непредсказуемым. При увеличении n численность популяции может принимать любые значения в интервале от 0 до 1, а набор $\{x_n\}$ имеет свойства случайной последовательности чисел.

Таким образом, при изменении параметра r, который определяет роль нелинейных эффектов, состояние системы изменяется от равновесного до хаотического:



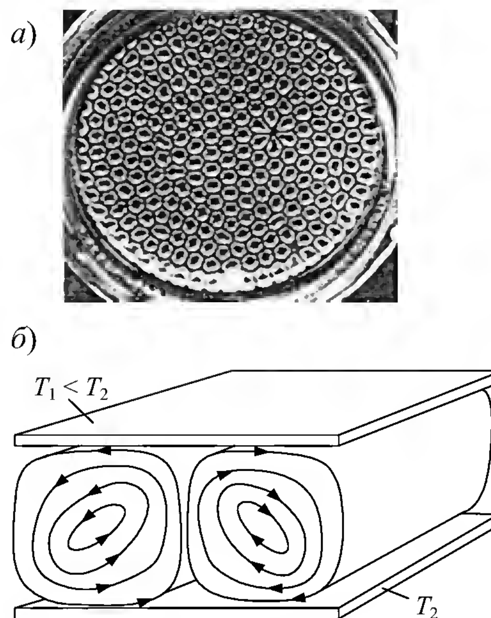
Во многих случаях состояния, к которым стремятся неравновесные системы, имеют высоко упорядоченную пространственно-временную

структуру; процесс образования таких состояний называют *самоорганизацией*. Многочисленные исследования в области нелинейной динамики показали, что

☐ ***Самоорганизация возможна в нелинейных, сильно неравновесных системах в определенном диапазоне изменения управляющих параметров.***

Рассмотрим в качестве примера слой жидкости, находящийся между двумя горизонтальными плоскостями. Когда температуры верхней и нижней границ равны, система находится в состоянии теплового равновесия, а жидкость является совершенно однородной. Вывести жидкость из состояния равновесия можно путем небольшого подогрева нижнего слоя. При постоянном подводе теплоты в системе установится стационарное состояние, в котором теплота будет переноситься от нижнего слоя к верхнему, а свойства жидкости – температура и плотность – будут линейно изменяться от теплой области к холодной. Такое явление называют теплопроводностью. Оно описывается уравнениями линейной неравновесной термодинамики.

При увеличении разности температур между нижним и верхним слоями наблюдается новое явление: при ΔT, превышающем некоторое критическое значение ΔT_c, жидкость структурируется в виде небольших ячеек – так называемых ячеек Бенара (рис. 28.2.а). Жидкость в этих ячейках находится в движении – такой режим называют тепловой конвекцией, причем в соседних ячейках направление вращения потоков жидкости противоположно (рис. 28.2.б). Образование ячеек Бенара – пример самоорганизации в сильно неравновесной системе.



а) Ячейки Бенара. б) Движение жидкости в ячейках Бенара

Рис. 28.2

Для явлений самоорганизации характерны два основных свойства:

1) *нарушение симметрии* системы – при образовании ячеек Бенара жидкость становится неоднородной, ее симметрия понижается;
2) *бистабильность* – в организованной системе возможно несколько устойчивых стационарных состояний (в ячейках Бенара – с левым или правым вращением потока жидкости), причем выбор между ними происходит случайным образом.

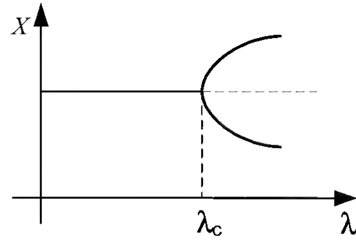


Рис. 28.3 *Влияние управляющего параметра λ на стационарное свойство X системы*

Зависимость стационарных свойств системы от управляющих параметров называют *бифуркационной диаграммой*. Типичная бифуркационная диаграмма представлена на рис. 28.3.

При $\lambda < \lambda_c$ существует единственное устойчивое стационарное состояние. Эту область изменения λ называют *термодинамической ветвью*. При переходе через критическое значение λ_c происходит *бифуркация* – устойчивое стационарное состояние становится неустойчивым (показано пунктиром) и образуются еще два устойчивых стационарных состояния (бистабильность). К какому из этих двух состояний перейдет система из неустойчивого состояния, определяется случайными флуктуациями.

Дальнейшее увеличение разности температур в эксперименте Бенара приведет к разрушению ячеек и возникновению турбулентности, когда свойства потока жидкости станут хаотическими. Таким образом, по мере отклонения от равновесия жидкость проходит через последовательность режимов:



Эта последовательность является довольно общей для многих видов систем – физических, химических, биологических, социальных.

Устойчивость стационарных состояний

Принципы анализа устойчивости продемонстрируем на примере двумерной динамической системы:

(28.4)
$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = f(x,y) \\ \dfrac{dy}{dt} = g(x,y) \end{cases}.$$

Пусть стационарное состояние описывается координатами $x = y = 0$. Вблизи этого состояния система уравнений (28.4) является линейной:

(28.5)
$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = \left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=0} x + \left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=0} y \\ \dfrac{dy}{dt} = \left(\dfrac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=0} x + \left(\dfrac{\partial g}{\partial y}\right)_{y=0} y \end{cases}.$$

Представив решение в виде $x = \exp(\lambda_1 t)$, $y = \exp(\lambda_2 t)$, сведем систему дифференциальных уравнений (28.5) к системе линейных алгебраических уравнений, нетривиальное решение которой существует при условии:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=0} - \lambda & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=0} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=0} & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{y=0} - \lambda \end{vmatrix} = 0\,. \qquad \textbf{(28.6)}$$

Это – квадратное уравнение вида

$$\lambda^2 - b\lambda + \gamma = 0, \qquad \textbf{(28.7)}$$

оно имеет два корня:

$$\lambda_{1,2} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4\gamma}}{2}\,. \qquad \textbf{(28.8)}$$

Стационарное состояние будет устойчивым, если действительные части обоих корней отрицательны: $\mathrm{Re}\{\lambda_{1,2}\} < 0$. В этом случае любое отклонение от стационарного состояния со временем экспоненциально затухает. Когда хотя бы один из корней имеет положительную действительную часть, $\mathrm{Re}\{\lambda_i\} > 0$, стационарное состояние неустойчиво, малые отклонения со временем экспоненциально растут. Если оба корня – чисто мнимые[1], то система имеет нейтральную устойчивость и совершает периодическое движение по замкнутой траектории вокруг стационарного состояния.

Линейный анализ устойчивости не позволяет описать динамику системы при удалении от неустойчивого стационарного состояния. Для полного понимания надо исследовать нелинейные эффекты (пример 28-2). В нелинейных системах устойчивые стационарные состояния могут представлять собой не только отдельные точки, как в линейном режиме, но и целые траектории или поверхности. Такие состояния называют *аттракторами*, так как они «притягивают» к себе все близлежащие траектории в фазовом пространстве. В системах с тремя и более измерениями аттракторы могут представлять собой фрактальные объекты дробной размерности, их называют *странными аттракторами*. Первый странный аттрактор был открыт Э. Лоренцем в 1963 году при исследовании нелинейной системы уравнений, описывающих динамику атмосферы:

$$\begin{cases} \dfrac{dX}{dt} = \sigma Y - \sigma X \\ \dfrac{dY}{dt} = -Y + rX - XZ\,. \\ \dfrac{dZ}{dt} = -bZ + XY \end{cases} \qquad \textbf{(28.9)}$$

[1] То есть действительная часть равна 0.

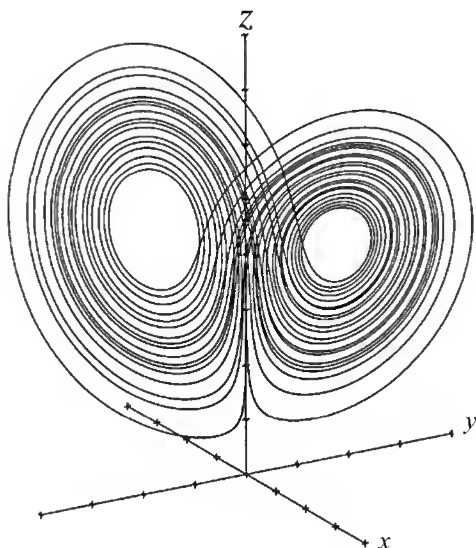


Рис. 28.4 *Аттрактор Лоренца при $r = 28$, $\sigma = 10$, $b = 8/3$*

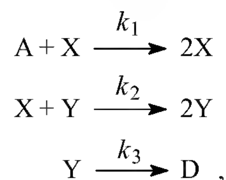
Эта система обладает очень богатым репертуаром различных сценариев поведения, зависящих от управляющих параметров r, σ, b. Один из странных аттракторов для этой системы изображен на рис. 28.4.

При увеличении размерности сложность динамических систем стремительно возрастает.

Общей теории нелинейных динамических систем, находящихся вдали от положения равновесия, не существует. Сочетание нелинейности и неравновесности может приводить к невероятно сложному динамическому поведению, в котором большую роль играют флуктуации и неустойчивость к начальным условиям. Именно такие системы являются типичными в нашей жизни, и именно поэтому изучение окружающего мира представляет огромный интерес для исследователей.

ПРИМЕРЫ

Пример 28-1. Модель «хищник-жертва», предложенная Лоткой и Вольтеррой, включает следующие реакции:



$$A + X \xrightarrow{k_1} 2X$$
$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y$$
$$Y \xrightarrow{k_3} D\ ,$$

где концентрация А – управляющий параметр. Найдите стационарные состояния этой системы и определите их устойчивость в линейном приближении.

Решение. Система кинетических уравнений для X и Y имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dX}{dt} = k_1AX - k_2XY \\ \dfrac{dY}{dt} = k_2XY - k_3Y \end{cases}.$$

Приравнивая нулю правые части этой системы, находим два стационарных состояния:

1) $X_0 = 0$, $Y_0 = 0$;

2) $X_0 = k_3 / k_2$, $Y_0 = k_1A / k_2$.

Определим их устойчивость.

1) Вблизи $X_0 = 0$, $Y_0 = 0$ система уравнений в линейном приближении имеет тривиальный вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3 Y$$

и решение, которое является неустойчивым по координате X:

$$\begin{cases} X(t) = X(0)\exp(k_1 At) \\ Y(t) = Y(0)\exp(-k_3 t) \end{cases}.$$

Любая небольшая флуктуация числа «жертв» – X – будет экспоненциально возрастать со временем, поэтому данное стационарное состояние неустойчиво.

2) Вблизи ненулевого стационарного состояния система уравнений приобретает вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = -k_3 y \\ \dfrac{dy}{dt} = k_1 Ax \end{cases},$$

где $x = X - X_0$ и $y = Y - Y_0$ – отклонения от стационарного состояния.

Для этой системы уравнение на собственные значения (28.6) выглядит следующим образом:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -k_3 \\ k_1 A & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

и имеет чисто мнимые, комплексно сопряженные корни:

$$\lambda_{1,2} = \pm i(k_1 k_3 A)^{1/2}.$$

Это соответствует нейтральной устойчивости. В стационарном состоянии переменные X и Y испытывают периодические колебания с частотой $(k_1 k_3 A)^{1/2}$. При малом возмущении этого состояния система перейдет в другое стационарное состояние с периодическими колебаниями.

В этой системе управляющие параметры не влияют на устойчивость стационарных состояний.

Ответ. Два стационарных состояния – неустойчивое и нейтральное.

Пример 28-2. Нелинейная динамическая система Пуанкаре описывается уравнениями:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = \alpha x + \beta y - x(x^2 + y^2) \\ \dfrac{dy}{dt} = -\beta x + \alpha y - y(x^2 + y^2) \end{cases}.$$

Найдите стационарные состояния этой системы, определите их устойчивость и постройте бифуркационную диаграмму.

Решение. Заменой переменных $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$ система Пуанкаре приводится к виду:

$$\begin{cases} \dfrac{dr}{dt} = \alpha r - r^3 \\ \dfrac{d\varphi}{dt} = -\beta \end{cases},$$

откуда непосредственно следует: $\varphi(t) = \varphi_0 - \beta t$. Приравнивая нулю правую часть первого уравнения, находим стационарные состояния:

1) $r_0 = 0$;

2) $r_0 = \sqrt{\alpha}$ $(\alpha > 0)$.

При $\alpha < 0$ имеем единственное устойчивое стационарное состояние $r_0 = 0$. При $\alpha > 0$ оно становится неустойчивым, но появляется второе стационарное состояние, в котором система совершает равномерное периодическое движение по окружности. Стационарные состояния такого типа называют *предельными циклами*. Определим его устойчивость.

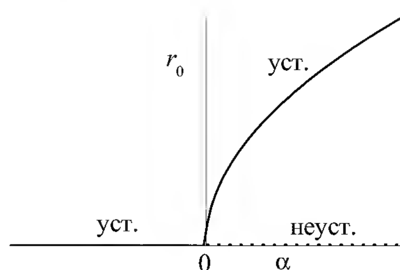
Придадим окружности небольшое возмущение: $r = \sqrt{\alpha} + \delta r$ и посмотрим, как оно изменяется со временем

$$\frac{d\delta r}{dt} = \alpha(\sqrt{\alpha} + \delta r) - (\sqrt{\alpha} + \delta r)^3 = -2\alpha\delta r - 3\sqrt{\alpha}(\delta r)^2 - (\delta r)^3 \sim -2\alpha\delta r,$$

$$\delta r(t) = \delta r(0)\exp(-2\alpha t).$$

Возмущение экспоненциально затухает, поэтому предельный цикл – устойчивый, он притягивает к себе все соседние траектории.

Бифуркационная диаграмма:



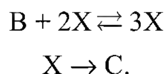
Точка бифуркации: $\alpha = 0$.

Ответ. При $\alpha > 0$ имеется устойчивый предельный цикл.

ЗАДАЧИ

28-1. С помощью численного эксперимента определите, в каком диапазоне значений r численность популяции (28.3) колеблется между 4 значениями.

28-2. Явление бистабильности характерно для автокаталитических реакций. Рассмотрим модель Шлегля автокаталитической реакции в открытой системе:

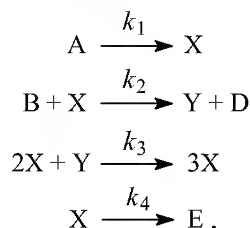


$$B + 2X \rightleftarrows 3X$$

$$X \rightarrow C.$$

Запишите кинетическое уравнение для концентрации катализатора X (константы скорости примите равными 1) и постройте бифуркационную диаграмму зависимости стационарной концентрации X от концентрации реагента B. Продемонстрируйте явление бистабильности.

28-3. Для колебательной реакции Белоусова-Жаботинского предложена модель, называемая брюсселятором:



$$A \xrightarrow{k_1} X$$

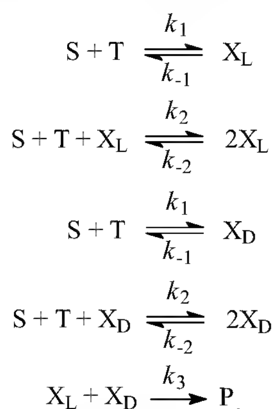
$$B + X \xrightarrow{k_2} Y + D$$

$$2X + Y \xrightarrow{k_3} 3X$$

$$X \xrightarrow{k_4} E,$$

где концентрации A и B – управляющие параметры, они поддерживаются постоянными. Напишите уравнение суммарной реакции. Найдите стационарное состояние этой системы и определите его устойчивость в линейном приближении. Исследуйте различные сценарии поведения системы вблизи стационарного состояния в зависимости от концентрации B. Константы скорости для простоты примите равными единице.

28-4. Для объяснения хиральной асимметрии аминокислот и углеводов Ф. Франк разработал модельную схему реакции с автокатализом:



$$S + T \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X_L$$

$$S + T + X_L \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2X_L$$

$$S + T \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X_D$$

$$S + T + X_D \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2X_D$$

$$X_L + X_D \xrightarrow{k_3} P,$$

где S и T – реагенты, их концентрации поддерживаются постоянными, X_L и X_D – энантиомеры.

Запишите кинетические уравнения для этой системы в координатах $\alpha = ([X_L] - [X_D])/2$, $\beta = ([X_L] + [X_D])/2$ и найдите стационарные состояния. Покажите, что существует стационарное состояние, в котором $[X_L] \neq [X_D]$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	1 кг = 10^3 г = 10^6 мг
Длина	метр (м)	1 м = 10^2 см = 10^9 нм = 10^{10} Å
Площадь	метр^2 (м^2)	1 м^2 = 10^4 см^2
Объем	метр^3 (м^3)	1 м^3 = 10^3 л = 10^6 см^3
Давление	паскаль (Па)	1 бар = 10^5 Па = 0.987 атм = 750 Торр 1 атм = 101325 Па (точно) = 760 Торр 1 Торр = 1 мм рт. ст. = 133.32 Па
Энергия	джоуль (Дж)	1 Дж = 0.2390 кал = 10^{-3} кДж 1 кал = 4.184 Дж (точно) *Спектроскопические единицы:* 1 эВ = 8065.5 см$^{-1}$ = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ Дж = = 96485 Дж·моль$^{-1}$ = 23060 кал·моль$^{-1}$ 1 см$^{-1}$ = $1.2398 \cdot 10^{-4}$ эВ = $1.9864 \cdot 10^{-23}$ Дж = = 11.963 Дж·моль$^{-1}$ = 2.8591 кал·моль$^{-1}$

Приложение II

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Величина	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299 792 458 (точно)	м·с$^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6.626\,075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Элементарный заряд	e	$1.602\,177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авогадро	N_A	$6.022\,137 \cdot 10^{23}$	моль$^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	$1.380\,658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К$^{-1}$
Газовая постоянная	R	8.314 510 1.987 216 0.082 058	Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ кал·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ л·атм·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96 485.31	Кл·моль$^{-1}$
Стандартное ускорение свободного падения	g	9.806 65 (точно)	м·с$^{-2}$

Приложение III

ТАБЛИЦЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Постоянные Ван-дер-Ваальса

Таблица П-1

Газ	a, л^2·бар·моль$^{-2}$	b, см^3·моль$^{-1}$	Газ	a, л^2·бар·моль$^{-2}$	b, см^3·моль$^{-1}$
He	0.03457	23.70	NO	1.358	27.89
Ne	0.2135	17.09	NO_2	5.354	44.24
Ar	1.363	32.19	H_2O	5.536	30.49
Kr	2.349	39.78	H_2S	4.490	42.87
Xe	4.250	51.05	NH_3	4.225	37.07
H_2	0.2476	26.61	SO_2	6.803	56.36
N_2	1.408	39.13	CH_4	2.283	42.78
O_2	1.378	31.83	C_2H_4	4.530	5.714
Cl_2	6.579	56.22	C_2H_6	5.562	63.80
CO	1.505	39.85	C_3H_8	8.779	84.45
CO_2	3.640	42.67	C_6H_6	18.24	115.4

Критические константы и температуры Бойля

Таблица П-2

Газ	T_c, K	p_c, бар	V_c, мл·моль$^{-1}$	Z_c	T_B, K	T_B/T_c
He	5.21	2.27	57.76	0.305	22.64	4.35
Ne	44.44	26.9	41.74	0.307	122.1	2.75
Ar	150.72	48.0	75.25	0.292	411.5	2.73
Kr	209.4	54.3	92.24	0.291	575.0	2.75
Xe	289.75	58.0	118.8	0.290	768.0	2.65
H_2	33.3	13.0	65.0	0.306	110.0	3.30
N_2	126.1	34.0	89.5	0.292	327.2	2.60
O_2	154.4	50.5	73.4	0.292	405.9	2.63
CO_2	304.2	73.8	94.0	0.274	714.8	2.35
CH_4	190.7	46.0	99.0	0.287	510.0	2.67
C_2H_4	282.4	50.4	129.0	0.277	624	2.21

Вторые вириальные коэффициенты B_2, см^3·моль$^{-1}$

Таблица П-3

	100 K	273 K	373 K	600K
Воздух	–167.3	–13.5	3.4	19.0
Ar	–187.0	–21.7	–4.2	11.9
CH_4		–53.6	–21.2	8.1
CO_2		–142	–72.2	–12.4
H_2	–2.0	13.7	15.6	
He	11.4	12.0	11.3	10.4
Kr		–62.9	–28.7	1.7
N_2	–160.0	–10.5	6.2	21.7
Ne	–6.0	10.4	12.3	13.8
O_2	–197.5	–22.0	–3.7	12.9
Xe		–153.7	–81.7	–19.6

Таблица П-4

Средние энергии связей, кДж·моль$^{-1}$

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (i)									
		612 (ii)									
		838 (iii)									
		518 (a)									
N	388	305 (i)	163 (i)								
		613 (ii)	409 (ii)								
		890 (iii)	946 (iii)								
O	463	360 (i)	157	146 (i)							
		743 (ii)		497 (ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

(i) Одинарная связь, (ii) двойная связь, (iii) тройная связь, (a) ароматическая связь.

Таблица П-5

Термодинамические свойства химических элементов и неорганических соединений при 298.15 К и 1 бар

	$\Delta_f H°$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G°$, кДж·моль$^{-1}$	$S°$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
Ag (s)	0	0	42.55	25.351
Ag^+ (aq)	+105.58	+77.11	72.68	21.8
Al (s)	0	0	28.33	24.35
Al^{3+} (aq)	–531	–485	–321.7	
Ba (s)	0	0	62.8	28.07
Ba^{2+} (aq)	–537.64	–560.77	9.6	
Br_2 (l)	0	0	152.23	75.689
Br_2 (g)	+30.907	+3.110	245.46	36.02
Br^- (aq)	–121.55	–103.96	82.4	–141.8
HBr (g)	–36.40	–53.45	198.70	29.142
C (s, графит)	0	0	5.740	8.527
C (s, алмаз)	+1.895	+2.900	2.377	6.113
C (g)	+716.68	+671.26	158.10	20.838
CO (g)	–110.53	–137.17	197.67	29.14
CO_2 (g)	–393.51	–394.36	213.74	37.11
HCO_3^- (aq)	–691.99	–586.77	91.2	
CO_3^{2-} (aq)	–677.14	–527.81	–56.9	
Ca (s)	0	0	41.42	25.31
Ca^{2+} (aq)	–542.83	–553.58	–53.1	

	$\Delta_f H°$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G°$, кДж·моль$^{-1}$	$S°$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
CaO (s)	–635.09	–604.03	39.75	42.80
$CaCO_3$ (s, кальцит)	–1206.9	–1128.8	92.9	81.88
$CaCO_3$ (s, арагонит)	–1207.1	–1127.8	88.7	81.25
Cl_2 (g)	0	0	223.07	33.91
Cl (g)	+121.68	+105.68	165.20	21.84
Cl^- (aq)	–167.16	–131.23	56.5	–136.4
HCl (g)	–92.31	–95.30	186.91	29.12
Cu (s)	0	0	33.150	24.44
Cu^+ (aq)	+71.67	+49.98	40.6	
Cu^{2+} (aq)	+64.77	+65.49	–99.6	
F_2 (g)	0	0	202.78	31.30
F (g)	+78.99	+61.91	158.75	22.74
F^- (aq)	–332.63	–278.79	–13.8	–106.7
HF (g)	–271.1	–273.2	173.78	29.13
Fe (s)	0	0	27.28	25.10
Fe^{2+} (aq)	–89.1	–78.90	–137.7	
Fe^{3+} (aq)	–48.5	–4.7	–315.9	
Fe_3O_4 (s, магнетит)	–1118.4	–1015.4	146.4	143.43
Fe_2O_3 (s, гематит)	–824.2	–742.2	87.40	103.85
H_2 (g)	0	0	130.684	28.824
H (g)	+217.97	+203.25	114.71	20.784
H^+ (aq)	0	0	0	0
H_2O (l)	–285.83	–237.13	69.91	75.291
H_2O (g)	–241.82	–228.57	188.83	33.58
Hg (l)	0	0	76.02	27.983
Hg^{2+} (aq)	+171.1	+164.40	–32.2	
Hg_2^{2+} (aq)	+172.4	+153.52	84.5	
I_2 (s)	0	0	116.135	54.44
I_2 (g)	+62.44	+19.33	260.69	36.90
I (g)	+106.84	+70.25	180.79	20.786
I^- (aq)	–55.19	–51.57	111.3	–142.3
HI (g)	+26.48	+1.70	206.59	29.158
K (s)	0	0	64.18	29.58
K^+(aq)	–252.38	–283.27	102.5	21.8
KOH (s)	–424.76	–379.08	78.9	64.9
Mg (s)	0	0	32.68	24.89
Mg^{2+}(aq)	–466.85	–454.8	–138.1	
MgO (s)	–601.70	–569.43	26.94	37.15
$MgCO_3$ (s)	–1095.8	–1012.1	65.7	75.52
N_2 (g)	0	0	191.61	29.125
N (g)	+472.70	+455.56	153.30	20.786
NO (g)	+90.25	+86.55	210.76	29.844
NO_2 (g)	+33.18	+51.31	240.06	37.20
N_2O_5 (s)	–43.1	+113.9	178.2	143.1
HNO_3 (l)	–174.10	–80.71	155.60	109.87

	$\Delta_f H°$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G°$, кДж·моль$^{-1}$	$S°$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
NO_3^- (aq)	–205.0	–108.74	146.4	–86.6
NH_3 (g)	–46.11	–16.45	192.45	35.06
NH_4^+(aq)	–132.51	–79.31	113.4	79.9
Na (s)	0	0	51.21	28.24
Na^+(aq)	–240.12	–261.91	59.0	46.4
NaOH (s)	–425.61	–379.49	64.46	59.54
O_2 (g)	0	0	205.138	29.355
O_3 (g)	+142.7	+163.2	238.93	39.20
O (g)	+249.17	+231.73	161.06	21.912
OH^- (aq)	–229.99	–157.24	–10.75	–148.5
P (s, белый)	0	0	41.09	23.840
PH_3 (g)	+5.4	+13.4	210.23	37.11
H_3PO_4 (s)	–1279.0	–1119.1	110.50	106.06
PO_4^{3-} (aq)	–1277.4	–1018.7	–222	
P_4O_{10} (s)	–2984.0	–2697.0	228.86	211.71
S (s, ромбич.)	0	0	31.80	22.64
S (s, моноклин.)	+0.33	+0.1	32.6	23.6
S^{2-} (aq)	+33.1	+85.8	–14.6	
SO_2 (g)	–296.83	–300.19	248.22	39.87
SO_3 (g)	–395.72	–371.06	256.76	50.67
H_2SO_4 (l)	–813.99	–690.00	156.90	138.9
SO_4^{2-} (aq)	–909.27	–744.53	20.1	–293
HSO_4^- (aq)	–887.34	–755.91	131.8	–84
H_2S (g)	–20.63	–33.56	205.79	34.23
HS^- (aq)	–17.6	+12.08	62.08	
Zn (s)	0	0	41.63	25.40
Zn^{2+} (aq)	–153.89	–147.06	–112.1	46
ZnO(s)	–348.28	–318.30	43.64	40.25

Таблица П-6

Термодинамические свойства органических соединений при 298.15 К и 1 бар

	$\Delta_f H°$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G°$, кДж·моль$^{-1}$	$S°$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
Углеводороды				
CH_4 (g)	–74.81	–50.72	186.26	35.31
C_2H_2 (g)	+226.73	+209.20	200.94	43.93
C_2H_4 (g)	+52.26	+68.15	219.56	43.56
C_2H_6 (g)	–84.68	–32.82	229.60	52.63
C_3H_6 (g), пропен	+20.42	+62.78	267.05	63.89
C_3H_6 (g), циклопропан	+53.30	+104.45	237.55	55.94
C_3H_8 (g), пропан	–103.85	–23.49	269.91	73.5
C_4H_8 (g), 1-бутен	–0.13	+71.39	305.71	85.65

	$\Delta_f H°$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G°$, кДж·моль$^{-1}$	$S°$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
C_4H_8 (g), *цис*-2-бутен	–6.99	+65.95	300.94	78.91
C_4H_8 (g), *транс*-2-бутен	–11.17	+63.06	296.59	87.82
C_4H_{10} (g), бутан	–126.15	–17.03	310.23	97.45
C_5H_{12} (g), пентан	–146.44	–8.20	348.40	120.2
C_6H_6 (g)	+82.93	+129.72	269.31	81.67
C_6H_6 (l)	+49.0	+124.3	173.3	136.1
C_6H_{12} (g), циклогексан	–123.14	+31.91	298.35	106.27
C_6H_{14} (g), гексан	–167.19	–0.07	388.51	143.09
$C_6H_5CH_3$ (g), толуол	+50.0	+122.10	320.77	103.64
C_8H_8 (g), стирол	+147.22	+213.89	345.21	122.09
C_8H_{10} (g), этилбензол	–29.79	+130.70	360.56	128.41
C_8H_{18} (g), октан	–208.45	+16.64	466.84	188.87
$C_{10}H_8$ (s), нафталин	+78.53			
Спирты и фенолы				
CH_3OH (l)	–238.66	–166.27	126.8	81.6
CH_3OH (g)	–200.66	–161.96	239.81	43.89
C_2H_5OH (l)	–277.69	–174.78	160.7	111.46
C_2H_5OH (g)	–235.10	–168.49	282.70	65.44
C_6H_5OH (s)	–164.85	–50.21	144.01	134.70
Карбоновые кислоты				
HCOOH (l)	–424.72	–361.35	128.95	99.04
CH_3COOH (l)	–484.5	–389.9	159.8	124.3
$CH_3CO_2^-$ (aq)	–486.01	–369.31	86.6	–6.3
C_6H_5COOH (s)	–385.1	–245.3	167.6	146.8
Альдегиды и кетоны				
HCHO (g)	–115.90	–109.94	218.77	35.40
CH_3CHO (g)	–166.19	–128.86	250.3	57.3
CH_3COCH_3 (g)	–217.57	–153.05	294.93	74.90
Углеводы				
$C_6H_{12}O_6$ (s), α-D-глюкоза	–1274.45	–910.56	212.13	218.87
$C_6H_{12}O_6$ (s), β-D-глюкоза	–1268.05	–908.89	228.03	
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s), сахароза	–2222.12	–1544.70	360.24	425.00
Азотсодержащие соединения				
$CO(NH_2)_2$ (s), мочевина	–333.51	–197.33	104.60	93.14
CH_3NH_2 (g)	–22.97	+32.16	243.41	53.1
$C_6H_5NH_2$ (g)	+86.86	+166.67	319.20	108.40

Таблица П-7

Температуры и стандартные энтальпии плавления и испарения, кДж·моль$^{-1}$

	$T_{пл}$, K	$\Delta_{пл}H°$	$T_{кип}$, K	$\Delta_{исп}H°$
Простые вещества				
Ag	1234	11.30	2436	250.6
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
Br_2	265.9	10.57	332.4	29.45
Cl_2	172.1	6.41	239.1	20.41
F_2	53.6	0.26	85.0	3.16
H_2	13.96	0.117	20.38	0.916
He	3.5	0.021	4.22	0.084
Hg_2	234.3	2.292	629.7	59.30
I_2	386.8	15.52	458.4	41.80
N_2	63.15	0.719	77.35	5.586
Na	371.0	2.601	1156	98.01
O_2	54.36	0.444	90.18	6.820
Xe	161	2.30	165	12.6
Неорганические соединения				
CCl_4	250.3	2.47	349.9	30.00
CO_2	217.0	8.33	194.6	25.23
CS_2	161.2	4.39	319.4	26.74
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656
H_2S	187.6	2.377	212.8	18.67
H_2SO_4	283.5	2.56		
NH_3	195.4	5.652	239.7	23.35
Органические соединения				
CH_4	90.68	0.941	111.7	8.18
CCl_4	250.3	2.5	350	30.0
C_2H_6	89.85	2.86	184.6	14.7
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
CH_3OH	175.2	3.16	337.2	35.27
C_2H_5OH	156	4.60	352	43.5

Таблица П-8

Константы Генри (Па) при 25 °С $K_i = p_i / x_i$.

Газ	Растворитель	
	Вода	Бензол
H_2	$7.12 \cdot 10^9$	$3.67 \cdot 10^8$
N_2	$8.68 \cdot 10^9$	$2.39 \cdot 10^8$
O_2	$4.40 \cdot 10^9$	–
CO	$5.79 \cdot 10^9$	$1.63 \cdot 10^8$
CO_2	$1.67 \cdot 10^8$	$1.14 \cdot 10^7$
CH_4	$4.19 \cdot 10^9$	$5.69 \cdot 10^7$
C_2H_2	$1.35 \cdot 10^8$	–
C_2H_4	$1.16 \cdot 10^9$	–
C_2H_6	$3.07 \cdot 10^9$	–

Таблица П-9

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные

Растворитель	$K_К$, К·кг·моль$^{-1}$	$K_Э$, К·кг·моль$^{-1}$
CH_3COOH	3.90	3.07
Бензол	5.12	2.53
Камфара	40	
CS_2	3.8	2.37
CCl_4	30	4.95
Нафталин	6.94	5.8
Фенол	7.27	3.04
Вода	1.86	0.51

Таблица П-10

Предельные подвижности λ^0 ионов в водном растворе при 25 °С, Ом$^{-1}$·см^2·г-экв$^{-1}$

Катионы	λ^0	Анионы	λ^0
H^+	349.8	OH^-	198.3
Li^+	38.68	F^-	55.4
Na^+	50.10	Cl^-	76.35
K^+	73.50	Br^-	78.14
Rb^+	77.81	I^-	78.84
Ag^+	61.90	ClO_3^-	64.6
NH_4^+	73.55	ClO_4^-	67.36
$N(CH_3)_4^+$	44.92	BrO_3^-	55.74
$^1/_2\ Mg^{2+}$	53.05	CN^-	78
$^1/_2\ Ca^{2+}$	59.50	NO_3^-	71.46
$^1/_2\ Ba^{2+}$	63.63	CH_3COO^-	40.90
$^1/_2\ Zn^{2+}$	56.6	$C_6H_5COO^-$	35.8
$^1/_2\ Cd^{2+}$	54	$H_2PO_4^-$	36
$^1/_3\ Al^{3+}$	63	$^1/_2\ SO_4^{2-}$	80.02
$^1/_3\ La^{3+}$	69.7	$^1/_2\ S_2O_6^{2-}$	93

Таблица П-11

Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах при 25 °С

m, моль·кг$^{-1}$	HCl	HNO_3	H_2SO_4	KCl	KNO_3	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
0.001	0.965	0.965	0.830	0.965	0.965	0.965	0.966	0.887
0.002	0.952	0.951	0.757	0.952	0.951	0.952	0.953	0.847
0.005	0.928	0.927	0.639	0.927	0.926	0.928	0.929	0.778
0.01	0.904	0.902	0.544	0.902	0.898	0.903	0.905	0.714
0.02	0.875	0.871	0.453	0.869	0.862	0.872	0.873	0.642
0.05	0.830	0.823	0.340	0.816	0.799	0.822	0.821	0.536
0.1	0.796	0.791	0.265	0.770	0.739	0.778	0.762	0.445
0.2	0.767	0.754	0.209	0.718	0.663	0.735	0.703	0.365
0.5	0.757	0.720	0.156	0.649	0.545	0.681	0.617	0.266
1.0	0.809	0.724	0.132	0.604	0.443	0.657	0.548	0.201
2.0	1.009	0.793	0.128	0.573	0.333	0.668	0.478	0.152
3.0	1.316	0.909	0.142	0.569	0.269	0.714	0.437	0.137

Таблица П-12.а Стандартные электродные потенциалы при 25° С (в алфавитном порядке)

Электродная реакция	$E°$, В
$Ag^+ + e = Ag$	+0.799
$AgBr + e = Ag + Br^-$	+0.073
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	+0.222
$Al^{3+} + 3e = Al$	–1.662
$Au^+ + e = Au$	+1.691
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1.498
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	–2.906
$Be^{2+} + 2e = Be$	–1.847
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1.077
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	–2.866
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	–0.403
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+1.61
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1.360
$Co^{2+} + 2e = Co$	–0.277
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	–0.744
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	–0.408
$Cu^+ + e = Cu$	+0.521
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0.153
$2D^+ + 2e = D_2$	–0.0034
$F_2 + 2e = 2F^-$	+2.87
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	–0.440
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0.771
$Ga^{3+} + 3e = Ga$	–0.529
$Ge^{2+} + 2e = Ge$	+0.01
$2H^+ + 2e = H_2$	**0.000**
$H_2 + 2e = 2H^-$	+2.2
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	–0.828
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.854
$Hg^{2+} + e = Hg^+$	+0.91
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0.788
$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	+0.268
$I_2 + 2e = 2I^-$	+0.534
$K^+ + e = K$	–2.925
$La^{3+} + 3e = La$	–2.522
$Li^+ + e = Li$	–3.045
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	–2.363
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	–1.180
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0.564
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	–0.20
$Na^+ + e = Na$	–2.714

Электродная реакция	$E°$, В
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	–0.250
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0.401
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1.229
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	–0.126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0.987
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1.2
$Rh^{2+} + 2e = Rh$	+0.60
$S + 2e = S^{2-}$	–0.51
$Se + 2e = Se^{2-}$	–0.77
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	–0.136
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.15
$Te^{4+} + 4e = Te$	+0.56
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	–1.628
$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	–0.369
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	–0.04
$Tl^+ + e = Tl$	–0.336
$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	+1.25
$V^{2+} + 2e = V$	–1.186
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$	–1.05
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	–0.763
$Zr^{4+} + 4e = Zr$	–1.529

Таблица П-12.б

Стандартные электродные потенциалы при 25° C (в порядке возрастания)

Электродная реакция	$E°$, В
$Li^+ + e = Li$	–3.045
$K^+ + e = K$	–2.925
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	–2.906
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	–2.866
$Na^+ + e = Na$	–2.714
$La^{3+} + 3e = La$	–2.522
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	–2.363
$Be^{2+} + 2e = Be$	–1.847
$Al^{3+} + 3e = Al$	–1.662
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	–1.628
$Zr^{4+} + 4e = Zr$	–1.529
$V^{2+} + 2e = V$	–1.186
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	–1.180
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$	–1.05
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	–0.828
$Se + 2e = Se^{2-}$	–0.77
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	–0.763
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	–0.744
$Ga^{3+} + 3e = Ga$	–0.529
$S + 2e = S^{2-}$	–0.51

Электродная реакция	$E°$, В
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	–0.440
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	–0.408
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	–0.403
$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	–0.369
$Tl^{+} + e = Tl$	–0.336
$Co^{2+} + 2e = Co$	–0.277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	–0.250
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	–0.20
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	–0.136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	–0.126
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	–0.04
$2D^{+} + 2e = D_2$	–0.0034
$2H^{+} + 2e = H_2$	**0.000**
$Ge^{2+} + 2e = Ge$	+0.01
$AgBr + e = Ag + Br^{-}$	+0.073
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+} + e = Cu^{+}$	+0.153
$AgCl + e = Ag + Cl^{-}$	+0.222
$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^{-}$	+0.268
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{-}$	+0.401
$Cu^{+} + e = Cu$	+0.521
$I_2 + 2e = 2I^{-}$	+0.534
$Te^{4+} + 4e = Te$	+0.56
$MnO_4^{-} + e = MnO_4^{2-}$	+0.564
$Rh^{2+} + 2e = Rh$	+0.60
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0.771
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0.788
$Ag^{+} + e = Ag$	+0.799
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.854
$Hg^{2+} + e = Hg^{+}$	+0.91
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0.987
$Br_2 + 2e = 2Br^{-}$	+1.077
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1.2
$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	+1.229
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Tl^{3+} + 2e = Tl^{+}$	+1.25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2 + 2e = 2Cl^{-}$	+1.360
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1.498
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+1.61
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682
$Au^{+} + e = Au$	+1.691
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
$H_2 + 2e = 2H^{-}$	+2.2
$F_2 + 2e = 2F^{-}$	+2.87

Таблица П-13

Кинетические параметры гомогенных реакций
Первый порядок в газовой фазе

Реакция	*A*, $с^{-1}$	*E*, кДж·$моль^{-1}$
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	$7.2 \cdot 10^{12}$	218.0
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	$4 \cdot 10^{4}$	247.5
$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	$3.2 \cdot 10^{12}$	200.5
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2\ O_2$	$4.6 \cdot 10^{13}$	103.5
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	10^{16}	54.4
Циклопропан → пропен	$1.5 \cdot 10^{15}$	272.8
$CH_3Cl \rightarrow CH_3 + Cl$	$2 \cdot 10^{13}$	356.2

Второй порядок в газовой фазе

Реакция	*A*, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	*E*, кДж·$моль^{-1}$
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180.5
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1.6 \cdot 10^{14}$	165.5
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$9.2 \cdot 10^{13}$	186.4
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$9.4 \cdot 10^{12}$	112.6
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$1.03 \cdot 10^{4}$	0
$CH_3NH_2 + BF_3 \rightarrow CH_3NH_2BF_3$	$7.9 \cdot 10^{11}$	0
$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76.6
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	$6.9 \cdot 10^{13}$	74.2
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	$2.5 \cdot 10^{13}$	16.3
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$9.5 \cdot 10^{13}$	23.0

Третий порядок в газовой фазе

Реакция	*A*, $см^6 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$	*E*, кДж·$моль^{-1}$
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$2.7 \cdot 10^{10}$	5.44
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$4.6 \cdot 10^{9}$	15.5
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$1.0 \cdot 10^{9}$	–4.7

Второй порядок в растворе

Реакция	Растворитель	*A*, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	*E*, кДж·$моль^{-1}$
$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	H_2O	$1.4 \cdot 10^{10}$	46.9
$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	C_2H_5OH	$4.3 \cdot 10^{14}$	89.6
$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^-$	H_2O	$1.7 \cdot 10^{13}$	76.6
$C_2H_5ONa + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$	C_2H_5OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	86.2
$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	H_2O	$1.5 \cdot 10^{13}$	38.2
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	C_6H_6	$2.8 \cdot 10^{2}$	46.9
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	CH_3COCH_3	$8.5 \cdot 10^{3}$	49.0

Таблица П-14 **Характеристики электромагнитного излучения**

Диапазон	Средняя длина волны, нм	Энергия излучения		
		$см^{-1}$	$кДж \cdot моль^{-1}$	
Радиоволны	10^{12} (1000 м)	10^{-5}	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
Микроволновый	10^{7} (1 см)	1	$1.2 \cdot 10^{-2}$	
Инфракрасный (ИК)				
далекий	10^{4}	10^{3}	12	
близкий	10^{3}	10^{4}	120	
Видимый				Область фотохимии
красный	700	$1.43 \cdot 10^{4}$	170	
оранжевый	620	$1.61 \cdot 10^{4}$	193	
желтый	580	$1.72 \cdot 10^{4}$	206	
зеленый	530	$1.89 \cdot 10^{4}$	227	
синий	470	$2.13 \cdot 10^{4}$	256	
фиолетовый	420	$2.38 \cdot 10^{4}$	286	
Ультрафиолетовый (УФ)				
близкий	300	$3.33 \cdot 10^{4}$	400	
далекий	200	$5 \cdot 10^{4}$	600	
вакуумный	150	$6.67 \cdot 10^{4}$	800	
Рентгеновский				Область радио-химии
Длинноволновый	30	$3.33 \cdot 10^{5}$	4000	
Коротковолновый	0.1	10^{8}	$1.2 \cdot 10^{6}$	
γ-Излучение	10^{-3}	10^{10}	$1.2 \cdot 10^{8}$	

Приложение IV

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МИНИМУМ

Показательная функция e^x

$$e = \lim_{n \to \infty}\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} = 2.71828\ldots$$

1. $e^{x+y} = e^x \cdot e^y$
2. $e^{x-y} = e^x / e^y$
3. $(e^a)^b = e^{ab}$
4. $e^0 = 1$
5. $e^{-x} = \dfrac{1}{e^x}$
6. $e^{\ln x} = x$
7. $e^x = 10^{x \lg e} \approx 10^{0.4343x}$
8. Производная показательной функции: $\left(e^x\right)' = e^x$
9. Показательная функция мнимого аргумента: $e^{ix} = \cos x + i \sin x$.

Натуральный логарифм ln *x*

$$\ln x = \log_e x$$

1. $\ln(xy) = \ln x + \ln y$
2. $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$
3. $\ln\left(x^y\right) = y \ln x$
4. $\ln 1 = 0$
5. $\ln(1/x) = -\ln x$
6. $\ln\left(e^x\right) = x$
7. $\ln x = \ln(10) \cdot \lg x = 2.303 \cdot \lg x$
8. Производная натурального логарифма: $\left(\ln x\right)' = 1/x$

Факториал

Определение:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot ... \cdot N \quad (N \text{ – натуральное число}),\ 0! = 1.$$

Обобщение факториала на дробные числа – гамма-функция:

$$x! = \Gamma(x+1) = \int_0^\infty t^x e^{-t} dt \cdot$$

Оценка факториала при больших значениях аргумента (формула Стирлинга):

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N >> 1).$$

Производная

Определение:

$$f'(x) \equiv \frac{d}{dx} f(x) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Геометрический смысл:

$f'(x) = \text{tg}\alpha$, где α – угол наклона касательной к графику функции $f(x)$ в точке x.

Производная суммы:

$$\frac{d}{dx}\left[af(x) + bg(x)\right] = a\frac{d}{dx} f(x) + b\frac{d}{dx} g(x) \quad (a, b = \text{const})$$

Производная произведения:

$$\frac{d}{dx}\left[f(x) \cdot g(x)\right] = f(x)\frac{d}{dx} g(x) + g(x)\frac{d}{dx} f(x)$$

Производные простых функций:

$$\frac{d}{dx} x^a = ax^{a-1}$$

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$$

$$\frac{d}{dx}\ln x = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d}{dx}\sin(ax) = a\cos(ax)$$

$$\frac{d}{dx}\cos(ax) = -a\sin(ax)$$

Производная сложной функции:

$$\frac{d}{dx}\left[f\left(g(x)\right)\right] = \frac{d}{dg}f(g)\cdot\frac{d}{dx}g(x).$$

Производные функции нескольких переменных

Частная производная функции $f(x, y)$ по переменной x:

$$f_x{}' \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{f(x+\Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}.$$

Частная производная по одной из переменных рассчитывается при постоянных значениях всех остальных переменных. Частные производные также являются функциями нескольких переменных.

Свойства частных производных:

1) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$

2) $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$

3) $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$ (*цепное соотношение Эйлера*)

Вторые частные производные:

$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ – чистая вторая производная

$\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ – смешанная вторая производная

Соотношение взаимности: смешанные частные производные дважды дифференцируемой функции равны друг другу независимо от порядка дифференцирования: $\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}$.

Полный дифференциал функции двух переменных:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy.$$

Выражение $M(x, y)dx + N(x, y)dy$ является полным дифференциалом некоторой функции двух переменных в том и только в том случае, когда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Интеграл

Если $F'(x) = f(x)$, то функция $F(x)$ называется первообразной для функции $f(x)$.

Неопределенный интеграл

$\int f(x)dx = F(x) + C$, где C – постоянная интегрирования

Свойства неопределенного интеграла

1. Интегрирование и дифференцирование – взаимно обратные операции:

$$\int \frac{dg(x)}{dx}dx = g(x) + C$$

$$\frac{d}{dx}\left[\int f(x)dx\right] = f(x)$$

2. Интегрирование – линейная операция:

$\int [af(x) + bg(x)]\,dx = a\int f(x)dx + b\int g(x)dx,$ где a и b – константы

3. Интегрирование по частям:

$$\int f(x)g'(x)dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x)dx$$

4. Простейшие неопределенные интегралы

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x+a} = \ln|x+a| + C$$

$$\int e^{ax}dx = \frac{e^{ax}}{a} + C$$

$$\int \sin(ax)dx = -\frac{\cos(ax)}{a} + C$$

$$\int \cos(ax)dx = \frac{\sin(ax)}{a} + C$$

$$\int \ln(x)dx = x\ln x - x + C$$

Определенный интеграл

$\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$, где a и b – пределы интегрирования

Свойства определенного интеграла

1. При перестановке пределов интегрирования интеграл меняет знак:

$$\int_a^b f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx$$

2. Определенный интеграл – линейный функционал:

$$\int_a^b [cf(x) + dg(x)]\,dx = c\int_a^b f(x)dx + d\int_a^b g(x)dx \quad (c, d = \text{const})$$

3. Область интегрирования можно разбивать на несколько частей:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx$$

4. Замена переменных:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_{u(a)}^{u(b)} f\left[x(u)\right]\frac{dx}{du}du$$

5. Интегрирование по частям:

$$\int_a^b f(x)g'(x)dx = f(x)g(x)\Big|_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)dx$$

6. Некоторые определенные интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\mathrm{Re}\, a > 0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\cdot\frac{(2n-1)!!}{2^n\cdot a^n} \quad (\mathrm{Re}\, a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (\mathrm{Re}\, a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax}dx = \frac{1}{a}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax}dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \ge 0)$$

$$\int_0^{\pi} \sin^2(nx)dx = \int_0^{\pi} \cos^2(nx)dx = \frac{\pi}{2} \quad (n \text{ – натуральное число})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax}\cos(bx)dx = \frac{a}{a^2+b^2} \quad (a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax}\sin(bx)dx = \frac{b}{a^2+b^2} \quad (a > 0)$$

Степенные ряды

Разложение в ряд	Линейное приближение
Ряд Тейлора:	
$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n$	$f(x) \sim f(a) + f'(a)(x-a)$
Ряд Тейлора–Маклорена:	
$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n$	$f(x) \sim f(0) + f'(0)x$
Элементарные функции:	
$e^x = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!}$	$e^x \sim 1 + x$
$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$	$\sin x \sim x$

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} \qquad \cos x \sim 1$$

$$(1+x)^k = \sum_{n=0}^{k} \frac{k!}{n!(k-n)!} x^n \qquad (1+x)^k \sim 1+kx$$

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \qquad \frac{1}{1-x} \sim 1+x$$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} \qquad \ln(1+x) \sim x$$

Равномерно сходящиеся степенные ряды можно почленно дифференцировать и интегрировать:

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} x^{n-1} \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{f^{(m+1)}(0)}{m!} x^m$$

Пример: $\frac{d}{dx} \sin x = \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} = \cos x$

$$\int f(x)dx = \int \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n \right) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n+1)!} x^{n+1} + C$$

Пример: $\int \frac{dx}{1-x} = \int \sum_{n=0}^{\infty} x^n dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n+1}}{n+1} + C = -\ln(1-x) + C$

Раскрытие неопределенностей 0/0

Если $f(x) = p(x) / q(x)$, где $p(x)$ и $q(x)$ непрерывны и дифференцируемы нужное число раз, и если $p(a) = q(a) = 0$, то

$$\lim_{x \to a} \frac{p(x)}{q(x)} = \lim_{x \to a} \frac{p'(x)}{q'(x)},$$

если этот предел существует.

Доказательство основано на линейном разложении функций $p(x)$ и $q(x)$ в ряд вблизи точки a:

$$\lim_{x \to a} \frac{p(x)}{q(x)} = \lim_{x \to a} \frac{p(a) + p'(a)(x-a)}{q(a) + q'(a)(x-a)} = \lim_{x \to a} \frac{p'(a)(x-a)}{q'(a)(x-a)} = \frac{p'(a)}{q'(a)}$$

Пример: $\lim_{x \to 0} \frac{e^{ax} - e^{bx}}{x} = \lim_{x \to 0} \frac{ae^{ax} - be^{bx}}{1} = a - b$

Дельта-функция

Дельта-функция, или функция Дирака $\delta(x)$ определяется условием:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0),$$

где $f(x)$ – произвольная функция, непрерывная в нуле.

Из определения следует, что дельта-функция равна 0 при всех x, кроме $x = 0$, где она имеет бесконечно большое значение, такое, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1.$$

Дельта-функция представляет собой производную от ступенчатой функции Хевисайда:

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} H(x),$$

где $H(x) = \begin{cases} 0 \text{ при } x < 0 \\ \frac{1}{2} \text{ при } x = 0 \\ 1 \text{ при } x > 0 \end{cases}$

Свойства дельта-функции

1) $\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x), \quad a > 0$

2) $\delta(-x) = \delta(x)$,

3) $f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x)$,

4) $\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x - x_i)$, где x_i – корни уравнения $f(x) = 0$.

Интегральное представление дельта-функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x} d\omega$$

Аппроксимации дельта-функции ($\delta(x,\alpha) \to \delta(x)$ при $\alpha \to \infty$)

1) $\delta(x,\alpha) = \begin{cases} \alpha \text{ при } -\frac{1}{2\alpha} < x < \frac{1}{2\alpha} \\ 0 \text{ при остальных } x \end{cases}$

2) $\delta(x,\alpha) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha^2 x^2}$

3) $\delta(x,\alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 x^2)$

4) $\delta(x,\alpha) = \frac{\alpha}{\pi} \frac{\sin(\alpha x)}{\alpha x}$

Дифференциальные уравнения

Основные уравнения закона действующих масс в химической кинетике сводятся к дифференциальным уравнениям первого порядка вида

$$\frac{dx}{dt} = f(x,t),$$

где $x(t)$ – концентрация или давление, t – время, или к системам дифференциальных уравнений первого порядка

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} x_1(t) \\ \ldots \\ x_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(x_1, \ldots, x_n, t) \\ \ldots \\ f_n(x_1, \ldots, x_n, t) \end{pmatrix}$$

Метод разделения переменных

Уравнение первого порядка $\frac{dx}{dt} = f(x)$ с начальным условием $x(0) = 0$ имеет общее решение: $t(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)}$

Уравнение	Начальное условие	Решение
$\frac{dx}{dt} = -kx$	$x(0) = a$	$x(t) = ae^{-kt}$
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$x(0) = 0$	$t(x) = \frac{1}{k}\ln\frac{a}{a-x}$ $x(t) = a\left(1-e^{-kt}\right)$
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$, $n \neq 1$	$x(0) = 0$	$t(x) = \frac{1}{k(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right)$
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$, $a \neq b$	$x(0) = 0$	$t(x) = \frac{1}{k(a-b)}\ln\frac{(a-x)b}{(b-x)a}$
$\frac{dx}{dt} = -kx + f(t)$	$x(0) = a$	$x(t) = e^{-kt}\left(a + \int_0^t f(t)e^{kt}dt\right)$

Матрицы и определители

Если $m \cdot n$ выражений расставлены в прямоугольной таблице из m строк и n столбцов

$$A = \|a_{ik}\| = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{Vmatrix},$$

то говорят о матрице размера $m \times n$. Выражения a_{ik} называют элементами матрицы. Матрица A размера $n \times n$ называется квадратной. Квадратная матрица порядка n называется:

- диагональной, если $a_{ik} = 0$ для всех $i \neq k$,
- единичной, если $a_{ik} = \delta_{ik} = \begin{cases} 0 \text{ при } i \neq k \\ 1 \text{ при } i = k \end{cases}$.

Элементы, стоящие на диагонали квадрата, выходящей из левого верхнего угла в правый нижний, называют главными диагональными элементами. Элементы, стоящие на диагонали, выходящей из правого верхнего угла в левый нижний, называют побочными элементами.

Каждой квадратной матрице порядка n можно однозначно поставить в соответствие действительное или комплексное число D, называемое определителем матрицы:

$$D = \det A = \det \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{Vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{vmatrix} = \sum_{n} (-1)^{Z(\pi)} a_{1i_1} a_{2i_2} \dots a_{ni_n},$$

где π – подстановка чисел $1, 2, \dots, n$, а $Z(\pi)$ – число инверсий подстановки.

Минором M_{ik} элемента a_{ik} называют определитель порядка $n-1$, получающийся из D «вычеркиванием» i-ой строки и k-го столбца. Под алгебраическим дополнением A_{ik} элемента a_{ik} понимают минор M_{ik}, домноженный на $(-1)^{i+k}$.

Свойства определителей

1. Перестановка строк может изменить лишь знак определителя. В общем случае

$$D(z_1, z_2, \ldots, z_n) = (-1)^{Z(\pi)} D(z_{\pi(1)}, z_{\pi(2)}, \ldots z_{\pi(n)}).$$

2. Общий для всех элементов строки множитель можно выносить за знак определителя

$$D(z_1, z_2, \ldots \alpha z_k, \ldots, z_n) = \alpha D(z_1, z_2, \ldots z_k, \ldots, z_n).$$

3. При сложении двух определителей, различающихся только одной строкой, соответствующие элементы этой строки складываются

$$D(z_1, z_2, \ldots z_k, \ldots, z_n) + D(z_1, z_2, \ldots, z'_k, \ldots, z_n) = D(z_1, z_2, \ldots, z_k + z'_k, \ldots, z_n).$$

4. Прибавление кратного k-ой строки к i-ой строке не изменяет значение определителя

$$D(z_1, z_2, .., z_i, \ldots z_k, \ldots, z_n) = D(z_1, z_2, .., z_i + \alpha z_k, \ldots z_k, \ldots, z_n).$$

5. Определитель не изменяет своего значения при транспонировании (замене местами строк и столбцов).

Вычисление определителей

Определитель <u>n-го порядка</u> равен сумме произведений всех элементов какой-либо строки (или столбца) на соответствующие им алгебраические дополнения (теорема разложения):

$$D = \sum_{i=1}^{n} a_{ik} A_{ik} = \sum_{i=1}^{n} a_{ki} A_{ki} .$$

Определитель n-го порядка обычно рассчитывают последовательным сведением к определителям более низких порядков вплоть до 2-го или 3-го.

Значение определителя <u>2-го порядка</u> вычисляется по мнемоническому правилу: произведение главных диагональных элементов минус произведение побочных диагональных элементов

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} .$$

Значение определителя <u>3-го порядка</u> вычисляется по правилу Саррюса: приписать к определителю два правых столбца, не меняя их порядка, и составить сумму произведений элементов главной диагонали и элементов, параллельных ей, из которой затем вычесть сумму произведений элементов побочной диагонали и элементов, параллельных ей

$$\left|\begin{matrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{matrix}\right| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{matrix} =$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}$$

Рангом матрицы, Rang(A), называется максимальное число ее линейно независимых столбцов. Ранг произвольной матрицы равен максимальному порядку ее миноров, отличных от нуля. Если A – произвольная $m \times n$ матрица, то Rang(A) не превышает меньшего из двух чисел m и n. Ранг матрицы не изменяется:

- при перестановке ее строк и столбцов,
- если к одному из столбцов (строк) прибавить линейную комбинацию других столбцов (строк).

Сумма $A + B$ двух матриц одинакового размера есть матрица C того же размера с элементами $c_{ik} = a_{ik} + b_{ik}$ при всех i и k. Произведение матрицы $A = \|a_{ik}\|$ на число λ есть матрица $\lambda A = \|\lambda a_{ik}\|$, т.е. умножение матрицы на число происходит поэлементно.

Приложение V

СПИСОК ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

Г Л А В А 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Уравнения состояния

1) Уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$

2) Уравнение Ван-дер-Ваальса: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

3) Уравнение Дитеричи: $p = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$

4) Уравнение Бертло: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$

5) Вириальное уравнение: $p = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \ldots\right)$

6) Термические коэффициенты: $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V_0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p$

7) Фактор сжимаемости $Z = pV_m/RT$

I закон термодинамики

1) $dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$

2) $\Delta U = Q + W$

3) $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

3а) $W = -nRT\ln(V_2/V_1)$ для обратимого изотермического расширения идеального газа

3б) $W = -\frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$ для обратимого адиабатического расширения идеального газа

4) $H = U + pV$, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$.

5) $C = \frac{\delta Q}{dT}$, $\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$

6) $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

6а) $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

6б) $C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

6в) $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$ для идеального газа

7) калорические коэффициенты:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_T, \quad \chi = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_p, \quad \lambda = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_V$$

8) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

9) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, $U = \int_0^T C_V dT + U_0$ для одного моля идеального газа

10) Закон Гесса: $\Delta_\mathrm{r} H = \sum \Delta_\mathrm{f} H(\text{прод}) - \sum \Delta_\mathrm{f} H(\text{реаг})$

10а) $\Delta_\mathrm{r} H \approx \Delta_\mathrm{r} U$ для конденсированных фаз

10б) $\Delta_\mathrm{r} H = \Delta_\mathrm{r} U + \Delta_\mathrm{r}(pV) = \Delta_\mathrm{r} U + \Delta\nu \cdot RT$ для реакций с участием идеальных газов

11) Формула Кирхгофа: $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

II закон термодинамики

1) Термодинамическое определение энтропии: $dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$.

2) Статистическое определение энтропии: $S = k \ln W$.

3) Для идеального газа: $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ при изотерм. расширении

$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ при нагревании при $p = \mathrm{const}$

$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ при нагревании при $V = \mathrm{const}$

4) Для фазовых переходов: $\Delta S = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T_{\text{ф.п.}}}$

5) Смешение газов

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R \left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right)$$

6) II закон: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

$dS_{U,V} = d_eS + d_iS \geq 0$ для изолированных систем.

7) Основное уравнение термодинамики: $dU = Td_eS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

8) ξ – химическая переменная, $\xi = \pm\frac{n_{0,i} - n_i}{\nu_i}$, $d\xi = dn_i/\nu_i$

9) $A = -\sum_i \mu_i \nu_i$ – химическое сродство

10) Соотношения Максвелла:

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ (равенство вторых производных F)

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ (равенство вторых производных G)

11) Третий закон: $S(T \to 0) = 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T\to 0} = 0$ $(x = V, p)$.

12) Термодинамические потенциалы:

$$H = U + pV,\quad dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

$$F = U - TS,\quad dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i,\quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,\quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$G = H - TS,\quad dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

13.а) $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,n}$

13.б) $H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{p,n}$

13.в) $F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$

13.г) $U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$

13.д) $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_n}{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}}$

14) $\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$, $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ – уравнение Гиббса–Гельмгольца

15) для изотермических реакций:
$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, $\Delta_r F = \Delta_r U - T\Delta_r S$

16.а) $\Delta_r G \cong \Delta_r F$ для конденсированных фаз

16.б) $\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta\nu RT$ для реакций с участием газовой фазы

17) $\Phi^\circ(T) = -\dfrac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$ – приведенная энергия Гиббса,

$\Phi'^\circ(T) = -\dfrac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}$ – приведенная энергия Гиббса

Г Л А В А 2. ПРИЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

I. Растворы

1) Парциальные мольные величины: $\overline{Z}_i = \left(\dfrac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i\neq j}}$

2) Интегральное свойство $Z = \sum_i \overline{Z}_i n_i$

3а) Уравнение Гиббса–Дюгема: $\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\dfrac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n} dp - \sum_i n_i d\overline{Z}_i = 0$

3б) Уравнение Гиббса–Дюгема: $-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0$,

при p, T = const, $\sum_i n_i d\mu_i = 0$

4) Относительное интегральное свойство
$\Delta Z = Z - (x_1 Z_1^\text{o} + x_2 Z_2^\text{o}) = x_1 \overline{\Delta Z}_1 + x_2 \overline{\Delta Z}_2$

5а) Функция образования $\Delta_f Z = Z - (1-x)Z_1^{\text{o},\alpha} - xZ_2^{\text{o},\beta}$

5б) Функция смешения $\Delta_{mix} Z = \Delta_f Z = Z^\alpha - (1-x)Z_1^{\text{o},\alpha} - xZ_2^{\text{o},\alpha}$

6) Химический потенциал: $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$, $\mu = G/n$ для индивидуального вещества.

7) $\left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\overline{S_i}$, $\left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial p}\right) = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \overline{V_i}$

8) Для идеального газа
$\mu_i(p,T) = \mu_i^\text{o}(T) + RT\ln p_i = \mu_i^\text{o}(T) + RT\ln p + RT\ln x_i$.

9) Для идеального раствора: $\mu_i(p,T) = \mu_i^\text{o}(T,p) + RT\ln x_i$

10) Закон Рауля (для растворителя): $p_i = p_i^s x_i$, для бинарного раствора
$\dfrac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2$

11) Закон Генри (для растворенного вещества): $p_2 = K_Г x_2$

12) Функции образования идеального раствора

$\Delta_f G_m = RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$

$\Delta_f S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial T}\right)_p = -R\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\}$

$\Delta_f H_m = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_f G_m}{T}\right)\right)_p = 0$, $\Delta_f V_m = \left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial p}\right)_T = 0$

13) Энергия Гиббса образования реального раствора

$\Delta_f G = G - \{(1-x)\cdot\mu_1° + x\mu_2°\} = RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\} +$
$+ RT\{(1-x)\cdot\ln\gamma_1 + x\cdot\ln\gamma_2\}$

14) Избыточная энергия Гиббса раствора

$G^{ex} = G - \{(1-x)\cdot\mu_1° + x\mu_2°\} - RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\cdot\ln x\} =$
$= RT\{(1-x)\ln\gamma_1 + x\ln\gamma_2\}$

$G^{ex} = (1-x)\cdot x\cdot(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \ldots)$, $g_n = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^{-2} + \ldots$,

15) Параметры стабильности

$G_{m,1}^{s\to l} = G_{m,1}^l - G_{m,1}^s = \Delta_{пл}H_1\,(T_{пл,1}) - \Delta_{пл}S_1(T_{пл,1})(T_{пл,1} - T) =$
$= \Delta_{пл}H_1(T_{пл,1})(1 - T/T_{пл,1})$, для тверд. – жидк.

$G_{m,1}^{g\to l} = G_{m,1}^l - G_{m,1}^g = RT\cdot\ln p_1^s = \Delta_{исп}H_1° - T\Delta_{исп}S_1°$ для жидк. – газ

16) Понижение температуры замерзания:

$\Delta T_{пл} = \frac{RT_{пл}^2 x_2}{\Delta_{пл}H} = \frac{RT_{пл}^2 M_1 m_2}{\Delta_{пл}H} = K_К\cdot m_2$

17) Повышение температуры кипения:

$\Delta T_{кип} = \frac{RT_{кип}^2 x_2}{\Delta_{исп}H} = \frac{RT_{кип}^2 M_1 m_2}{\Delta_{исп}H} = K_Э\cdot m_2$

18) Осмотическое давление: $\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1}\ln a_1 = \frac{RT}{\bar{V}_1}x_2$, $\pi = cRT$.

II. Гетерогенные равновесия

1а) $C = m + \Phi(K-1) - K(\Phi-1) - n = m - n + K - \Phi$

1б) $C = 2 + K - \Phi$

(C – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число фаз, m – число силовых контактов системы с окружением, n – число дополнительных условий связи)

2а) общее и частное условия равновесия в гомогенной системе

$\delta G_{p,T,n} = 0$, $G = \Sigma_j N_j G_{m,j}(p, T, x_j)$, $\Sigma_j\mu_j\nu_j = 0$, $\mu_j = \Sigma_i\alpha_{ij}\mu_i$

2б) общее и частное условия равновесия в гетерогенной системе

$\delta G_{p,T,n} \geq 0$, $G = \Sigma_k n^{(k)} G_m^{(k)}\,(p, T, n_i^{(k)})$, $\mu_i' \geq \mu_i''$

3а) Уравнение Клапейрона: $\frac{dp}{dT} = \frac{S_m'' - S_m'}{V_m'' - V_m'} = \frac{\Delta_{ф.п.}H_m}{T\Delta_{ф.п.}V_m}$

3б) Уравнение Клапейрона–Клаузиуса: $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{ф.п.}H}{RT^2}$ (для переходов в газовую фазу).

Следствие: $p_2 = p_1\exp\left[\frac{\Delta_{ф.п.}H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$

4) Энтальпия фазового перехода как функция температуры

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{\text{фаз.равн}} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right)\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{фаз.равн.}}$$

5) Уравнения Эренфеста (фазовые переходы второго рода):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_{p,\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}\Delta(\alpha V)} \qquad \frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)}$$

6а) Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса

$$\left(V'' - V' - (x'' - x')\left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_{p,T}\right)dp + \left(S'' - S' - (x'' - x')\left(\frac{\partial S'}{\partial x'}\right)_{p,T}\right)dT =$$

$$= (x'' - x')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx'$$

6б) $$\left(\overline{V_1'} - \overline{V_1''}\right)dp - \left(\overline{S_1'} - \overline{S_1''}\right)dT = \left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu_1'}{\partial x'}\right)_{p,T} dx' =$$

$$= x'\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' - x''\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx''$$

7а) Первый закон Коновалова: $x'' > x'$, $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T > 0$, $x'' < x'$, $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T < 0$

7б) Второй закон Коновалова: $x'' = x'$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = 0$

7в) Третий закон Коновалова: при $T = \text{const}$ или $p = \text{const}$ $\frac{dx'}{dx''} > 0$

8) Уравнение Шредера $\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\text{насыщ}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_{\text{B}}}{RT^2}$, $\ln x = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_{\text{B}}\,(T - T_{\text{пл}})}{RT_{\text{пл}}T}$

9) Уравнение Планка –Ван Лаара $\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T,\text{насыщ}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} V_{\text{B}}}{RT}$

III. Химические (гомогенные) равновесия *a*A + *b*B = *c*C + *d*D. Адсорбция

1) Условие равновесия $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0$

2) Константы равновесия

$$K_a = \frac{a_{\text{C}}^c \cdot a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}, \quad K_p = \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b}, \quad K_c = \frac{c_{\text{C}}^c \cdot c_{\text{D}}^d}{c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b}, \quad K_x = \frac{x_{\text{C}}^c \cdot x_{\text{D}}^d}{x_{\text{A}}^a \cdot x_{\text{B}}^b}$$

3) Изотерма химической реакции: $\Delta_{\text{r}} G = \Delta_{\text{r}} G^\circ + RT\left(\ln \frac{a_{\text{C}}^c \cdot a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}\right)$

$$\Delta_{\text{r}} G = RT\left(\ln \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b} - \ln K_p\right) = \Delta_{\text{r}} G^\circ + RT\left(\ln \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b}\right)$$

4) Стандартная энергия Гиббса реакции

$\Delta_r G^o = (c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o)$, $\Delta_r G^o = -RT \ln K_p$.

5) Изобара химической реакции: $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$.

6) Изохора химической реакции: $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$.

7) $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT}$, $\ln K_x(p) = \ln K_x(p^o) - \frac{\Delta_r V}{RT}(p - p^o)$

8) Для идеальных газов: $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}$

9а) Адсорбция $\Gamma_i = \frac{n_i^{(s)}}{s}$, $\Gamma_{i1} = \frac{1}{s}\left\{n_i - Vc_i^\alpha - (n_1 - Vc_1^\alpha)\left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}\right)\right\}$

9б) $a = V_a \cdot c_a = s \cdot \tau \cdot c_a = \theta \cdot a_m$, $\alpha = a / s = \tau \cdot c_a = \theta \cdot \alpha_{a,m}$

10) Адсорбционное уравнение Гиббса $d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$

11) $\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2}\right)_T \cong -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T$, $\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2}\right)_T$

12) Изотерма адсорбции Ленгмюра:

$a = a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \theta a_m$, $a = a_m \frac{K_L^* c}{1 + K_L^* c}$,

13) Уравнение Фрейндлиха: $a = x/m = kc^n$

14) Уравнение БЭТ: $a = a_m \frac{K_L p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 + (K_L p_s - 1)\frac{p}{p_s}\right)}$

15) Уравнение Арановича $a = a_m \frac{C\frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{1/2}\left(1 + C\frac{p}{p_s}\right)}$

16) Уравнение изостеры адсорбции $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{\text{адс}} H^\circ}{RT^2}$,

$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{адс}} H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1) Закон разведения Оствальда для слабых бинарных электролитов

$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}$

2) Закон Кольрауша о независимой миграции ионов $\lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$

3) Число переноса $t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}$

4а) Закон Стокса $\lambda^0 = \frac{|z| eF}{6\pi\eta r}$

4б) Правило Вальдена–Писаржевского $\lambda^0 \eta = \frac{|z| eF}{6\pi r} = \text{const}$

5) Активность иона $a_i = \gamma_i m_i$

6) Средняя ионная активность $a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$

7) Средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$

8) Средняя ионная моляльность $m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = m\left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$

9) Активность электролита $a = (a_{\pm})^{\nu} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)$

10) Ионная сила $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$

11а) Первое приближение Дебая–Хюккеля

$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$, $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$, $A = \frac{(2\pi\rho N_A)^{1/2}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k T}\right)^{3/2}$

11б) Второе приближение Дебая–Хюккеля $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$

11в) Уравнение Гюнтельберга $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

11г) Третье приближение Дебая–Хюккеля $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + CI$

12) Уравнение Харнеда и Оуэна $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + CI + DI^2$

13) Электропроводность $\text{K} = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}$, κ – удельная электропроводность.

14) Эквивалентная электропроводность $\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V$

15) Закон Кольрауша для сильных электролитов $\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$

16) Уравнение Дебая–Хюккеля–Онсагера $\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c}$

17) Уравнение Аррениуса для слабых электролитов $\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$

18) Формула Нернста $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

При 25 °C $E = E^\circ + \frac{0.0257}{n} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

19) Уравнение Планка–Гендерсона $E_д = \frac{RT}{F}\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}\ln\frac{a_2}{a_1}$

20) $\Delta G = -nFE$

21) $K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

22) $\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

23) $\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$.

Г Л А В А 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1) Функции распределения:

а) микроканонический ансамбль: $\rho(p,q) = \frac{1}{g(E)}\delta\left[E - H(p,q)\right]$

б) канонический ансамбль: $\rho(p,q) = \mathrm{const}\cdot\exp\left[-\frac{H(p,q)}{kT}\right]$

2) Распределение Больцмана: $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$

3) Распределение Максвелла: $\rho(\mathrm{v}) = 4\pi\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot \mathrm{v}^2\exp\left[-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right]$

Средняя скорость: $\bar{\mathrm{v}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$

4) Сумма по состояниям:

$$Z(T,V,N) = \sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int\exp\left[-\frac{H(p,q)}{kT}\right]dpdq$$

Средняя энергия: $\langle E\rangle = \sum_i E_i\frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$

5) Термодинамические функции в микроканоническом ансамбле:
$S(E) = k\cdot\ln\Gamma(E) = k\cdot\ln g(E)$

6) Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями:

$$U - U_0 = kT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2kT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2\ln Z}{\partial T^2}\right)_V$$

$$F - U_0 = -kT\ln Z$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k\ln Z + \frac{U - U_0}{T}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

7) Молекулярные суммы по состояниям:

а) поступательная: $Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

б) вращательная: $Q_{\text{вращ}} = \frac{T}{T_{\text{вращ}}} = \frac{kT}{hcB}$ (для линейных молекул)

в) колебательная: $Q_{\text{кол}} = \prod_i \left(1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_i}{kT}\right]\right)^{-1}$

8) Конфигурационный интеграл: $Z_{\text{конф}} = \int \exp\left[-\frac{V(q_1,...,q_N)}{kT}\right] d^{3N}q$

9) Термическое уравнение состояния: $p = kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V}\right)_T$

10) Теорема о распределении по степеням свободы:
если $Q = \text{const}\cdot T^{\alpha}$, то $U = \alpha RT$, $C_V = \alpha R$.

11) Константа равновесия для идеальных газов:

$$K_c = \frac{\prod_j c_j^{\nu_j}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Q_j}{N_A V}\right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{Q_i}{N_A V}\right)^{\nu_i}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^{\circ}}{RT}\right)$$

12) Второй вириальный коэффициент: $B_2 = 2\pi N\int_0^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr$

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

I. Формальная кинетика

1) Определение скорости: $r = \pm\frac{1}{V}\frac{dn}{dt}$

2) Закон действующих масс: $r = k\cdot[\mathrm{A}_1]^{x_1}\cdot...\cdot[\mathrm{A}_n]^{x_n}$

3) Реакции 1-го порядка: $k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}$, $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

4) Реакции 2-го порядка:

а) 2A → продукты: $kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}$, $\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}$

б) $A + B \rightarrow$ продукты: $kt = \frac{1}{a-b}\ln\left[\frac{(a-x)\cdot b}{a\cdot(b-x)}\right] = \frac{1}{[A]_0-[B]_0}\ln\left[\frac{[A]\cdot[B]_0}{[A]_0\cdot[B]}\right]$

5) Реакции n-го порядка: nA $\rightarrow$ продукты

$$kt = \frac{1}{n(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right), \qquad \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k\cdot n\cdot(n-1)\cdot a^{n-1}}$$

6) Определение порядка реакции: $n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}$

7) Правило Вант-Гоффа: $\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2-T_1)}{10}}$

8) Уравнение Аррениуса: $k(T) = A\exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$, $\qquad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$

9) $E_A = \frac{R\cdot T_1\cdot T_2}{T_2-T_1}\cdot\ln\frac{k_2}{k_1}$, $\qquad E_{оп} = RT^2\frac{d\ln k}{dT}$

10) Обратимые реакции первого порядка $A \rightleftarrows B$:

$$(k_1+k_{-1})t = \ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

11) Параллельные реакции первого порядка: $A \rightarrow B$, $A \rightarrow D$

$$[A] = a - x = a\exp\left[-(k_1+k_2)t\right], \quad \frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

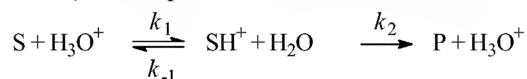
12) Последовательные реакции первого порядка: $A \rightarrow B \rightarrow D$

$$[B] = a\frac{k_1}{k_2-k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right], \qquad t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}$$

Переходное равновесие: $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2-k_1}$

Вековое равновесие: $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$

13) Специфический кислотный катализ:

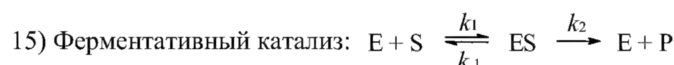

$$S + H_3O^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+$$

$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0}$$

Кислотность среды: $h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}\frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$

Функция кислотности Гаммета: $H_0 = -\lg h_0$

14) Корреляционные соотношения Бренстеда: $k_{HA} = \text{const}\cdot K_a^\alpha$, $\quad k_B = \text{const}\cdot K_b^\beta$

15) Ферментативный катализ: 
$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Уравнение Михаэлиса–Ментен:

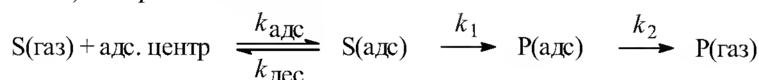
$$r = \frac{r_{\max}[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M} + [\mathrm{S}]}, r_{\max} = k_2[\mathrm{E}]_0, K_\mathrm{M} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_\mathrm{M}}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[\mathrm{S}]}, \qquad r = r_{\max} - K_\mathrm{M} \cdot \frac{r}{[\mathrm{S}]}$$

16) Конкурентное ингибирование: $K_{\mathrm{M}_{eff}} = K_\mathrm{M} \cdot \left(1 + \frac{[\mathrm{I}]_0}{K_I}\right)$

Неконкурентное ингибирование: $r_{\max_{eff}} = \dfrac{r_{\max}}{1 + \frac{[\mathrm{I}]_0}{K_I}}$

17) Гетерогенный катализ:



$$\mathrm{S(газ)} + \text{адс. центр} \underset{k_{\text{дес}}}{\overset{k_{\text{адс}}}{\rightleftarrows}} \mathrm{S(адс)} \xrightarrow{k_1} \mathrm{P(адс)} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P(газ)}$$

$$r = \frac{k_1 K_{\mathrm{L,S}} p_\mathrm{S}}{1 + K_{\mathrm{L,S}} p_\mathrm{S} + K_{\mathrm{L,P}} p_\mathrm{P}}$$

18) Квантовый выход фотохимической реакции: $\varphi = \dfrac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}$.

19) Закон Ламберта–Бера: $I = I_0 \cdot \left(1 - e^{-kcl}\right)$

20) Скорость фотохимической реакции: $r = \mathrm{const} \cdot I_0 \cdot \left(1 - e^{-kcl}\right) \approx \mathrm{const} \cdot I_0$

II. Теории химической кинетики

1) Теория активных столкновений: $k(T) = P \cdot N_\mathrm{A} \cdot z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}\right)$

$$E_{\text{оп}} = E_\mathrm{A} + \frac{RT}{2}$$

а) X + Y → продукты: $z_0 = (r_\mathrm{X} + r_\mathrm{Y})^2 \cdot \left\{8\pi RT\left(\frac{1}{M_\mathrm{X}} + \frac{1}{M_\mathrm{Y}}\right)\right\}^{1/2}$

б) 2X → продукты: $z_0 = 8 r_\mathrm{X}^2 \cdot \left\{\frac{\pi RT}{M_\mathrm{X}}\right\}^{1/2}$

2) Теория активированного комплекса: $k(T) = \dfrac{k_\mathrm{B} T}{h} \cdot K_c^{\neq}$

Статистический подход: $k(T) = \dfrac{k_\mathrm{B} T}{h} \cdot \dfrac{\left(\frac{Q^{\neq}}{N_\mathrm{A} V}\right)}{\prod_i \left(\frac{Q_{i,\text{реаг}}}{N_\mathrm{A} V}\right)} \exp\left(-\frac{E_0^{\neq}}{RT}\right)$

Термодинамический подход: $k(T) = \dfrac{k_\mathrm{B} T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)$

а) мономолекулярные реакции $k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$

$$E_{оп} = \Delta H^{\neq} + RT$$

б) бимолекулярные реакции в газовой фазе:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$$

$E_{оп} = \Delta H^{\neq} + 2RT$

в) бимолекулярные реакции в растворе:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^{\neq}}{RT}\right)$$

3) Химическая динамика.

Исходный волновой пакет: $\Psi(x,0) = \sum_n c_n \Psi_n(x)$

Движущийся волновой пакет: $\Psi(x,t) = \sum_n c_n \exp(-iE_n t) \Psi_n(x)$

ГЛАВА 6. ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1) Локальная функция диссипации: $\Psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt}$

Локальная скорость возникновения энтропии: $\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt}$

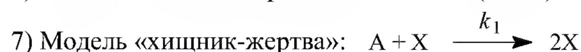
2) Соотношение Де Донде: $\Psi = \sum_i J_i Y_i$, $\sigma = \sum_i J_i Y_i / T$

3) Линейная связь потоков с силами: $J_i = \sum_k L_{ik} Y_k$

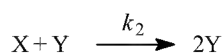
4) Соотношение взаимности Онсагера: $L_{ik} = L_{ki}$

5) Неравенство Де Донде для химической реакции: $\delta_i Q = A d\xi \geq 0$, $-\sum_i \mu_i \nu_i = A$

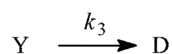
6) Логистическое отображение: $x_{n+1} = r x_n (1 - x_n)$



7) Модель «хищник-жертва»: $A + X \xrightarrow{k_1} 2X$



$X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y$



$Y \xrightarrow{k_3} D$

ОТВЕТЫ

§ 1

1-1. Изотермическое расширение идеального газа – обратимое и против постоянного внешнего давления.
1-2. Сверхпроводимость, сверхтекучесть.
1-4. Нет.
1-5. Нет.
1-6. 10 кг.
1-7. а) $1.07 \cdot 10^{-7}$ моль л$^{-1}$; б) 18.2 млн$^{-1}$.
1-10. $B'_2 = \dfrac{B_2}{RT}, \ B'_3 = \dfrac{B_3 - B_2^2}{(RT)^2}$.
1-11. а) $p_c = a/(27b^2)$, $V_c = 3b$, $T_c = 8a/(27Rb)$; б) $p_c = [2aR/(3b^3)]^{1/2}/12$, $V_c = 3b$, $T_c = [8a/(27bR)]^{1/2}$.
1-12. $p_c = B^3/(27C^2)$, $V_c = 3C/B$, $T_c = B^2/(3RC)$; $p_cV_c / (RT_c) = 1/3$.
1-13. $Z = 0.88$, $V_m = 1.2$ л·моль$^{-1}$.
1-14. 140.4 атм.
1-15. а) $V_m = 0.1351$ л·моль$^{-1}$; $Z = 0.6946$; б) $Z = 0.6323$.
1-16. а) 50.7 атм; б) 35.1 атм; $Z = 0.692$.
1-17. $b = 0.126$ л·моль$^{-1}$; $Z = 1.004$.
1-18. $T_c = 208$ К; 0.174 нм.

§ 2

2-1. $\Delta U = -481.8$ Дж.
2-2. $\Delta U = 0$, $Q = -W = 96.9$ кДж.
2-3. $Q = -W = 7.4$ кДж, $\Delta U = \Delta H = 0$.
2-4. $\Delta H = 42.6$ кДж.
2-5. $Q = 2910$ Дж; $\Delta U = 2079$ Дж.
2-6. Часть теплоты идет на совершение механической работы.
2-7. $W = -172$ кДж, $Q = \Delta H = 2256$ кДж, $\Delta U = 2084$ кДж.
2-8. $T_2 = 753$ К, $W = -3829$ Дж.
2-9. $T_2 = 184$ К, $V_2 = 45.4$ л, $W = \Delta U = -1490$ кал, $\Delta H = -2480$ кал.
2-10. Адиабатический процесс: $T_1 = 244$ К, $T_2 = 97.6$ К, $V_2 = 4.0$ л, $W = \Delta U = -220$ кал, $\Delta H = -366$ кал.
Изотермический процесс: $T_1 = T_2 = 244$ К, $V_2 = 10$ л, $W = -558$ кал, $\Delta U = \Delta H = 0$.
2-11. $Q = \Delta U = 2593$ кДж, $\Delta H = 3630$ кДж.
2-12. 4.4 кг воды; на 37 градусов.
2-13. $W = 2.76$ кДж, $Q = \Delta H = -29.46$ кДж, $\Delta U = -26.7$ кДж.
2-14. $V_2 = 44.8$ л, $V_3 = 34.0$ л, $T_1 = T_2 = 546$ К, $T_3 = 414$ К, $\Delta U_{1\to2} = 0$,
$\Delta U_{2\to3} = -1646$ Дж, $\Delta U_{3\to1} = 1646$ Дж, $\Delta H_{1\to2} = 0$, $\Delta H_{2\to3} = -2744$ Дж, $\Delta H_{3\to1} = 2744$ Дж.
2-16. $C_V = 31.6$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
2-17. *Указание*. Воспользуйтесь выражением для работы (2.5) и уравнением адиабаты (2.6.а).
2-18. $\Delta U = 2531$ кал, $\Delta H = 3123$ кал.
2-19. ΔH =33.7 кДж, $\Delta U = 29.1$ кДж.
2-20. $p(V-b)^{\gamma} = \text{const}$, $\gamma = (C_V + R) / C_V$.
2-21. $\left(p + \dfrac{a}{V^2}\right) \cdot (V-b)^{(C_V+R)/C_V} = \text{const}$.

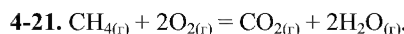
2-22. $T_2 = 232$ К; $W = \Delta U = -3.2$ кДж, $\Delta H = -4.5$ кДж.
2-23. $V_2 = 11.8$ л, $p_2 = 5.2$ атм; $W = \Delta U = 4.13$ кДж, $\Delta H = 5.37$ кДж.
2-24. а), б), в) $\Delta U = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$.
2-25. $W = -188$ Дж.
2-26. $\Delta U = -324.84$ кДж·моль$^{-1}$.

§ 3

3-1. $\Delta H = 125.4$ ккал.
3-2. $\Delta_r U^\circ_{1000} = 160.7$ кДж·моль$^{-1}$.
3-3. $\Delta_f U^\circ_{298} = 56.4$ кДж·моль$^{-1}$.
3-4. $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2O_5) = 13.3$ кДж·моль$^{-1}$.
3-5. $\Delta_r H^\circ = -32$ кДж·моль$^{-1}$.
3-6. $\Delta_f H^\circ_{298}(B_2H_6) = 36.7$ кДж·моль$^{-1}$.
3-7. $\Delta_f H^\circ_{298}(ZnSO_4) = -981.4$ кДж·моль$^{-1}$.
3-8. $\Delta_r H^\circ_{298} = -99.6$ кДж·моль$^{-1}$.
3-9. $\Delta_r H^\circ_{298} = -225.2$ кДж·моль$^{-1}$.
3-10. $\Delta_f H^\circ_{298}(Na_2O) = -415.4$ кДж·моль$^{-1}$.
3-11. $\Delta H = 1167$ кДж·моль$^{-1}$.
3-12. $\Delta_r H^\circ_{298} = -55.84$ кДж·моль$^{-1}$.
3-13. $\Delta_r H^\circ_{298} = -5.0$ кДж·моль$^{-1}$.
3-14. $d\Delta U / dT = \Delta C_V$.
3-15. $\Delta C_p = 3.216$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
3-16. $\Delta_f H^\circ_{800}(Al_2O_3) = -1672.7$ кДж·моль$^{-1}$.
3-17. $\Delta_f H^\circ_{1273} = 1800$ кДж.
3-18. $\Delta C_p = -8.14$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta C_V = -3.98$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
3-19. $\Delta_r H^\circ = -2611.3$ кДж·моль$^{-1}$.
3-20. $\Delta_r H^\circ_{298} = -492.6$ кДж·моль$^{-1}$.
3-21. $E = 243.4$ кДж·моль$^{-1}$.
3-22. $\Delta_r H^\circ_{298} = 2.8$ кДж·моль$^{-1}$.
3-23. $\Delta_r H^\circ_{298} = 5525.3$ кДж·моль$^{-1}$.
3-24. $\Delta_f H^\circ_{298} = -28.3$ кДж·моль$^{-1}$.
3-25. $\Delta_f H^\circ_{423} = -110.7$ кДж·моль$^{-1}$.
3-26. $\Delta_r H^\circ_{298} = 29.9$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -3.5$ кДж·моль$^{-1}$.
3-27. $\Delta_r H^\circ_{298} = 0$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -6.4$ кДж моль$^{-1}$.

§ 4

4-1. См. пример 4.3.
4-3. $S_{500} = 152.7$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
4-4. $\Delta S = 21.6$ Дж·К$^{-1}$.

4-5. $\Delta S = 8.26$ Дж·К$^{-1}$.
4-6. $\Delta S = 170$ Дж·К$^{-1}$.
4-7. $T_2 = 184$ K, $V_2 = 45.4$ л, $W = -1494$ кал, $\Delta U = -1494$ кал, $\Delta H = -2484$ кал, $\Delta S = 0$.
4-8. $\Delta S = 41.7$ Дж·К$^{-1}$.
4-9. $\Delta S = 246.8$ Дж·К$^{-1}$.
4-10. $\Delta S = 37.1$ Дж·К$^{-1}$.
4-11. $\Delta S = a(p_1 - p_2) + b\left(\frac{p_1^2}{2} - \frac{p_2^2}{2}\right) + c\left(\frac{p_1^3}{3} - \frac{p_2^3}{3}\right)$.
4-12. а) $\Delta S_{газ} = nR\ln(p_1/p_2)$, $\Delta S_{окр} = -nR\ln(p_1/p_2)$; б) $\Delta S_{газ} = nR\ln(p_1/p_2)$, $\Delta S_{окр} = nRp\,(1/p_1 - 1/p_2)$.
4-13. $S = \int\limits_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T}dT + \frac{\Delta_{пл}H}{T_{пл}} + \int\limits_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T}dT + \frac{\Delta_{исп}H}{T_{кип}} + \int\limits_{T_{кип}}^{573} \frac{C_{p(г)}}{T}dT - R\ln 2$.
4-15. $S(T,p) = C_p\ln T - R\ln p + \text{const}$.
4-16. $S(V) = R\ln(V-b) - a/(T^2V) + \text{const}$.
4-17. $S(V) = R\,(\ln V - b/V - c/(2V^2)) + \text{const}$.
4-18. $\Delta S = R\ln[(V_2-b)/(V_1-b)]$.
4-19. $\Delta S = -531$ Дж·К$^{-1}$.
4-20. Указание. Используйте соотношение: $S(T_2) = S(T_1) + \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}dT$.

4-21. $CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$.
4-22. $\Delta_r S^\circ_{298} = -44.4$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $\Delta_r S^\circ_{573} = -50.9$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
4-23. $\Delta U = 480.3$ кДж, $\Delta H = 514.8$ кДж, $\Delta S = 1.4$ кДж·К$^{-1}$.
4-24. $\Delta U = 90.7$ кДж, $\Delta H = 98.2$ кДж, $\Delta S = 282.9$ Дж·К$^{-1}$.
4-25. $\Delta S_{сист} = 27.4$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{окр.} = -6.94$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{всел} = 20.46$ Дж·К$^{-1}$.
4-26. 117.3 K.
4-27. 649.7 K.
4-28. Нет, нельзя. *Указание*: рассчитайте суммарное изменение энтропии.
4-29. *Указание*: для ответа используйте дифференциальные формы термического и калорического уравнений состояния и закон Джоуля.
4-30. *Подсказка*: сначала рассмотрите случай смешения равных количеств жидкостей.
4-31. Да, при обратимом характере процесса.

§ 5

5-1. $U = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$.
5-2. а) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$; б) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.
5-3. $p = \text{const}\ T$.
5-4. $1/V$; S/V.
5-5. $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$; $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$.
5-6. а) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$; б) для газа Ван-дер-Ваальса C_V не зависит от объема.
5-7. *Указание*. Используйте соотношение $C_p = (\partial H/\partial T)_p$.
5-8. $p = dT/V$; $S = c + b\ln T + d\ln V$; $C_V = b$; $a = U_0$, $d = R$.
5-9. *Указание*. Воспользуйтесь соотношением $(\partial G/\partial T)_p = -S$.
5-10. $p = RT/V$; $U = (a-R)T + U_0$.

5-11. $p(V,T) = RT/(V-b) - a/V^2$; $U(V,T) = F + TS = cT - a/V + F_0$; a, b – параметры уравнения Ван-дер-Ваальса, c – изохорная теплоемкость.
5-12. $U(V) = -RT^2B'(T) / V + \text{const}$.
5-13. $F(T) - U_0 = -aT^4/12$, $S(T) = aT^3/3$, $U(T) - U_0 = aT^4/4$.
5-14. $F(T) - U_0 = -aT^4/3$, $S(T) = 4aT^3/3$, $C_V(T) = 4aT^3$.
5-15. *Указание*. Используйте производные энтропии по температуре .
5-17. $\Delta U = a/V_1 - a/V_2$; $\Delta H = RTb\left(\frac{1}{V_2-b}-\frac{1}{V_1-b}\right)-2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$; $\Delta S = R\ln\left(\frac{V_2-b}{V_1-b}\right)$; $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
5-18. $\Delta H = -36.66$ кДж, $\Delta U = -26.19$ кДж, $\Delta F = 249.4$ кДж, $\Delta G = 238.9$ кДж, $\Delta S = -27.72$ Дж·К$^{-1}$.
5-19. а) $\Delta G = 3.65$ Дж; б) $\Delta G = 2722$ Дж.
5-20. $S°(H_2O_{(г)}) = 196$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $p = 0.84$ атм.
5-21. $S°(H_2O_{(г)}) = 196$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $p = 1.15$ атм.
5-22. $\Delta G = 327$ Дж·моль$^{-1}$, $p = 0.90$ атм.
5-23. $\Delta U = -10.8$ Дж, $\Delta H = 712.2$ Дж, $\Delta S = -0.036$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta F = 0$.
5-24. $\Delta_f G^\circ_{298}$ $(H_2O_{(г)}) = -228.5$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_f G^\circ_{298}$ $(H_2O_{(ж)}) = -236.9$ кДж·моль$^{-1}$.
5-25. $\Delta G° = -22.2$ ккал·моль$^{-1}$.
5-26. $\Delta G° = -31.2$ ккал·моль$^{-1}$.
5-27. $\Delta_r G^\circ_{573} = -78.5$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r F^\circ_{573} = -69.0$ кДж·моль$^{-1}$. Может.
5-28. $\Delta_f G^\circ_{298}$ $(NH_3) = -16.7$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r G^\circ_{400}$ $(NH_3) = -6.19$ кДж·моль$^{-1}$.
5-29. $\Delta_r G^\circ_{333} = -6.09$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r F^\circ_{333} = -3.32$ кДж·моль$^{-1}$. Может.
5-30. $\Delta_r G^\circ_{973} = 24.4$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r F^\circ_{973} = 16.3$ кДж·моль$^{-1}$. Не может.
5-31. а) $\Delta G = -8.79$ Дж; б) $\Delta G = -11.41$ кДж.
5-32. $dp = \frac{1}{V}dG + \frac{S}{V}dT$, $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \frac{1}{V}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V}$.
5-33. $dp = \frac{1}{V}dH - \frac{T}{V}dS$, $\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_S = \frac{1}{V}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H = -\frac{T}{V}$.
5-34. $dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp$; $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T}$.
5-35. а) $\Delta_r G^\circ(T_2) = \frac{T_2}{T_1}\Delta_r G^\circ(T_1) + \left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)\Delta_r H^\circ$,

б) $\Delta_r G^\circ(T_2) = \frac{T_2}{T_1}\Delta_r G^\circ(T_1) + \left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)(\Delta_r H^\circ - T_1\Delta C_p) - T_2\Delta C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$.
5-36. $U(V) = \text{const}$, $H(p) = \frac{ap}{\exp\left(\frac{ap}{RT}\right)-1} + \text{const}$.
5-37. $U(V) = \text{const}$.
5-38. $\Delta_r G° = -121.04$; -42.54; -28.30; -276.87; -6.53 ккал.
5-39. $-W_{\text{полезн}} = 817.9$ кДж·моль$^{-1}$ (в реакции образуется $H_2O_{(ж)}$).
5-40. $-W = 107.48$ Дж·моль$^{-1}$, $-W_{\text{полезн}} = 107.32$ Дж·моль$^{-1}$.
5-41. $-W_{\text{полезн}} = 6.1$ кДж·моль$^{-1}$.
5-42. $G(p) = G(0) + p^*V_0\left(1-\exp(-p/p^*)\right)$.

§ 6

6-1. Любое, см. пример на с. 89. в [4] к главе 2.

6-2. Такой связи нет. $\Delta H_{\text{ид}} = 0$, $\Delta H_{\text{неид}} = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x}$, тогда как знак отклонения от закона Рауля связан с тем, больше или меньше единицы коэффициент активности.

6-4. p = 20.91 кПа, $y(CCl_4)$ = 0.365.

6-5. $y(C_2H_4Br_2)$ = 0.803, $x(C_2H_4Br_2)$ = 0.425.

6-6. p = 9.41 кПа, $y(CH_3OH)$ = 0.741.

6-7. p = 29.4 кПа, $y(C_6H_6)$ = 0.581.

6-8. $x(C_6H_5Br)$ = 0.409, $y(C_6H_5Br)$ = 0.269.

6-9. 20.4 %.

6-10. $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль·кг$^{-1}$.

6-11. 67 % N_2 и 33 % O_2.

6-12. $2.3 \cdot 10^{-3}$ К.

6-13. $4.01 \cdot 10^4$ Торр.

6-14. a_A = 0.499, a_M = 0.668, γ_A = 1.247, γ_M = 1.113.

6-15.

x(этанол)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
γ(этанол)	–	2.045	1.316	1.068	0.982	1
γ(хлороформ)	1	1.110	1.333	1.627	1.854	–

6-16.

$x(CS_2)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\gamma(CS_2)$	–	2.731	1.845	1.384	1.122	1
γ(ацетон)	1	1.054	1.235	1.672	2.756	–

6-17.

x(*н*-пропанола)	0.2	0.4	0.6	0.8
з-н Рауля				
$a(H_2O)$	0.918	0.912	0.836	0.565
$\gamma(H_2O)$	1.147	1.519	2.090	2.823
a(*н*-пропанола)	0.624	0.652	0.714	0.817
γ(*н*-пропанола)	3.121	1.629	1.19	1.022
З-н Генри				
a(*н*-пропанола)	0.054	0.056	0.062	0.071
γ(*н*-пропанола)	0.27	0.141	0.103	0.088

6-18. 26.01 см^3·моль$^{-1}$, 27.00 см^3·моль$^{-1}$.

6-19. 570 см^3 и 461 см^3.

6-20. 886.6 см^3.

6-21. 56.2 см^3·моль$^{-1}$.

6-22. 17.99 см^3·моль$^{-1}$ и 56.77 см^3·моль$^{-1}$.

6-23. V(см^3·моль$^{-1}$) = $18.079 - 0.1094 \cdot m^{3/2}$.

6-24. $V(Mg_2SO_4)$ = –1.39 см^3·моль$^{-1}$, $V(H_2O)$ = 18.02 см^3·моль$^{-1}$.

6-25. а) 1:1, б) 43:50.

6-26. 0.17 М.

6-27. $\Delta\mu$ = –3.53 кДж·моль$^{-1}$; p = 212 Торр.

6-28. $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln(1-x) + x^2(g_{00} + g_{10}(2x-1))$, $\gamma_1 = \exp\left(\frac{x^2(g_{00} + g_{10}(2x-1))}{RT} \right)$.

6-29. $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln(1-x) + x^2 g_{01} T$, $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln x + (1-x)^2 g_{01} T$.

$\gamma_1 = \exp\{x^2 g_{01}^*\}$, $\gamma_2 = \exp\{(1-x)^2 g_{01}^*\}$, где $g_{01}^* = g_{01}/R$.

6-30. $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln x + (1-x)^2(g_{00} + g_{01}T)$, $\gamma_2 = \exp\left(\frac{(1-x)^2(g_{00}+g_{01}T)}{RT}\right)$.

6-31. –1.16 кДж (моль раствора)$^{-1}$; –4.64 кДж.

6-32. $\mu_A = \mu_A^\circ + RT\ln x + (1-x)^2 gRT$, $\mu_B = \mu_B^\circ + RT\ln(1-x) + x^2 gRT$.

6-33. $\ln\gamma_1 = 2a\left[\ln x_1 - 2(x_1 - 1) + 0.5(x_1^2 - 1)\right]$.

6-34. $\Delta\mu_2 = RT\ln x + (1-x)^2\cdot(-56.334 + 8.251\cdot x)$.
6-35. 10.8 кДж·моль$^{-1}$.
6-36. 24.8 кг·моль$^{-1}$.
6-37. 719 Па, 73.4 мм.
6-38. 26.9 атм.
6-39. 7.7 атм.
6-40. 14.0 кг·моль$^{-1}$.
6-41. 0.86 для метанола, 3.76 для хлороформа. Хлороформ.
6-42. –3° С.
6-43. 8.
6-44. а) 2307 Па, б) 4.79 атм, в) –0.372° С, г) 100.103 °С.
6-45. 7.
6-46. M = 129 г·моль$^{-1}$, $M_{эксп}$ = 258 г·моль$^{-1}$. Кислота в растворе димеризована.
6-47. 3.
6-48. 141 кг·моль$^{-1}$.
6-49. 65 кг·моль$^{-1}$.
6-50. 42 кг·моль$^{-1}$. Нативная альдолаза содержит четыре полипептидных цепи.

§ 7

7-1. Компоненты – AB, B_2C, A_3B_2 или A_2B_2, B_2C, A_3B_2.
7-2. а) Число компонентов – 2, независимых реакций – 1; б) число компонентов – 2, независимых реакций – 2.
7-3. а) 2, а1) 3, а2) 4; б) 1, б1) 2, б2) 3.
7-4. 700 K – твердый Ge, 1500 K – жидкость.
7-5. 500 K – красный P, 1300 K – белый P, черный.
7-6. p = 3700 атм.
7-7. 50 K.
7-8. p = 0.032 атм
7-9. 233.5 °С.
7-10. 8.6 °С.
7-11. –19.344 °С.
7-12. 65.4 °С.
7-13. $\Delta_{исп}H^\circ$ = 28.40 кДж·моль$^{-1}$, 34.9 °С.
7-14. 29.9 °С.
7-15. $\Delta_{субл}H^\circ$ = 27.6 кДж·моль$^{-1}$.
7-16. $\Delta_{исп}H^\circ$ = 20.8 кДж·моль$^{-1}$, 260.0 К.
7-17. $\Delta_{исп}H^\circ$ = 34.08 кДж·моль$^{-1}$, 350.4 К .
7-18. $\Delta_{исп}H^\circ$ = 48.5 кДж·моль$^{-1}$, 216.3 °С, 99 кДж·моль$^{-1}$К$^{-1}$.
7-19. $\Delta_{исп}H^\circ$ = 30.1 кДж·моль$^{-1}$, p(298 К) = 0.21 атм, p(333 К) = 0.751 атм.
7-20. 1.25 Торр.
7-21. 73 °С
7-22. 38.5 кДж·моль$^{-1}$. В паре присутствуют молекулы димера.
7-23. 196 К, p =11.1 Торр, $\Delta_{пл}H^\circ$ = 8.53 кДж·моль$^{-1}$.
7-24. 337.3 К, p = 1145 Торр, $\Delta_{пл}H^\circ$ = 20.07 кДж·моль$^{-1}$.
7-25. 170.2 К, p = 1217 Па, $\Delta_{пл}H^\circ$ = 9.11 кДж·моль$^{-1}$.

7-26. 280 К, p = 5260 Па, $\Delta_{пл}H°$ = 10.48 кДж·моль$^{-1}$.
7-27. 306.6 К, p = 0.91 Торр, $\Delta_{пл}H°$ = 13.1 кДж·моль$^{-1}$.
7-28. 136 °С, $\Delta_{исп}H°$ = 42.8 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_{исп}H°$(298 К) = 56.4 кДж·моль$^{-1}$.
7-29. 356.5 °С, $\Delta_{исп}H°$ = 59.1 кДж·моль$^{-1}$.
7-30. а) p = 16 атм, б) p = 14 атм.
7-31. 365.4 К.
7-32. 7.6%.

7-33. $C_V = n_{пар}C_{V,пар} + n_{жид}C_{V,жид} + n_{пар}R\left(\frac{\Delta_{исп}H}{RT} - 1\right)$.

7-35. $\frac{d\ln V}{dT} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{\Delta_{исп}H}{RT}\right)$.

7-36. а) $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_{dG=0} = \Delta C_p$, б) $d\left(\frac{\Delta H}{T}\right) = \Delta C_p d\ln T$

§ 8

8-1. Воспользуйтесь условием фазового равновесия.
8-2. $T_{эвт}$ = 214.27 К, $x_{эвт}$ = 0.279.
8-3. $T_{эвт}$ = 391.19 К, $x_{эвт}$ = 0.372.
8-4. $T_{эвт}$ = 828.51 К, $x_{эвт}$ = 0.901.
8-5. Диаграмма типа «сигара».
8-6. Диаграмма типа «сигара».
8-7. Диаграмма типа «сигара».
8-8. 0.137 моль·кг$^{-1}$
8-9. x_2 = 0.365, x_2 = 0.516.
8-10. x_2 = 0.298.
8-11. x_2 = 0.011.
8-12. 251.5°С.
8-13. 128 г на 100 г бензола.
8-14. Воспользуйтесь условием фаз. равновесия.

8-15. $g_{00} > 0$, $T = \frac{g_{00}(1-2x)}{R\ln\frac{1-x}{x}}$.

8-16. g_{00} = 5000 при 300 К, g_{00} = 6650 при 400 К.

8-17. $T = \frac{Rb_A - g_{00}\cdot x^2}{Ra_A}$.

8-18. x = 0.3575, T = 348.2 К.
8-19. x = 0.455, T = 342.2 К.
8-20. При T_1 во всем интервале составов устойчива фаза l_2; при T_2 в области, богатой A устойчива фаза l_1, в области, богатой B – l_2.
8-21. При составах x_1 и x_3 система однофазна, при x_2 – двухфазна.
8-22. При T_2.

8-23. *Указание.* Воспользуйтесь условием $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} > 0$.

8-24. Да.
8-25. Рассчитайте энергию Гиббса реакции распада фазы AB_2 на AB и AB_3.
8-26. Да.
8-27. а) Соединение Li_7Si_3, б) соединение $Li_{22}Si_5$ и кремний.
8-29. а) Смесь ZrB_2 и B, б) ZrB_{12}.

§ 9

9-1. 12.5%, 54 атм.
9-2. $K_p = 2.02 \cdot 10^{-3}$.
9-3. 0.674.
9-4. 0.351 бар.
9-5. $K_p = 1.62 \cdot 10^{-3}$.
9-6. 18.0 бар.
9-7. m(HI) = 9.65 г, p(HI) = 1.46 бар, $p(I_2)$ = 0.03 бар, $p(H_2)$ = 1.21 бар.
9-8. $K_p = 2.24$.
9-9. 231 бар.
9-10. $\Delta_r G = -14.43$ кДж·моль$^{-1}$, в сторону образования NH_3.
9-11. а) Уменьшится; б) увеличится; в) не изменится; г) уменьшится; д) увеличится.
9-12. $x_B = 0.904$, $x_I = 0.096$, $m_B = 19.44$ г, $m_I = 2.06$ г.
9-13. $\Delta_r G° = 17.0$ кДж·моль$^{-1}$, 0.79 бар.
9-14. 30.1 бар.
9-15. 97 %.
9-16. 1.8%, 0.022 бар.
9-17. а) $K_p(298) = 4.54 \cdot 10^{-31}$; $\Delta_f H^\circ_{298}(ClF_3) = -126.4$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r S^\circ_{298} = 267.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$;

$\Delta_r G^\circ_{298} = 173.1 \cdot 10^3$ Дж·моль$^{-1}$;

б) $K_p(573) = 9.59 \cdot 10^{-10}$; $\Delta_f H^\circ_{573}(ClF_3) = -127.4$ кДж·моль$^{-1}$;

$\Delta_r S^\circ_{573} = 272.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $\Delta_r G^\circ_{573} = 98.9 \cdot 10^3$ Дж·моль$^{-1}$;

2. $V = 50.2$ л.
9-18. $\Delta_r H^\circ_{298} = -91.8$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r S^\circ_{298} = -198.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$,

$\Delta_r G^\circ_{298} = -32.7$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r H^\circ_{800} = -107.4$ кДж·моль$^{-1}$,

$\Delta_r S^\circ_{800} = -225.4$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta_r G^\circ_{800} = +72.9$ кДж·моль$^{-1}$;

$\Delta_r H^\circ_{1300} = -112.4$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r S^\circ_{1300} = -228.0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$,

$\Delta_r G^\circ_{1300} = +184.0$ кДж·моль$^{-1}$. Мольная доля аммиака:

	298 К	**800 К**	**1300 К**
1 бар	0.937	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$6.53 \cdot 10^{-5}$
10 бар	0.980	0.013	$6.52 \cdot 10^{-4}$

9-19. $x_A = 0.087$, $x_B = 0.370$, $x_C = 0.195$, $x_D = 0.348$, $K_p = 0.324$, $\Delta_r G° = 2.80$ кДж·моль$^{-1}$.
9-20. $x_A = 0.178$, $x_B = 0.031$, $x_C = 0.116$, $x_D = 0.675$, $K_p = 9.60$, $\Delta_r G° = -5.60$ кДж·моль$^{-1}$.
9-21. $\Delta_r G^\circ(T') = \Delta_r G^\circ(T) + (T - T')\Delta_r S^\circ + ax_1 + bx_2 + cx_3$,

где $x_1 = T' - T - T' \ln \frac{T'}{T}$, $x_2 = 0.5(T'^2 - T^2) - T'(T' - T)$, $x_3 = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} - \frac{T'}{2}\left(\frac{1}{T'^2} - \frac{1}{T^2}\right)$.

9-22. $\Delta_r H° = +53$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r H° = -53$ кДж·моль$^{-1}$.
9-23. $K_p = 0.0196$, $K_p = 0.1794$, $\Delta_r H° = 154$ кДж·моль$^{-1}$.
9-24. $\Delta_r H° = 79.60$ кДж·моль$^{-1}$.
9-25. $\Delta_r G° = 9.37$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r H° = 2.77$ кДж·моль$^{-1}$ и $\Delta_r S° = -16.5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.
9-26. а) $K_p = 9.24$; б) $\Delta_r G° = -12.9$ кДж·моль$^{-1}$;
в) $\Delta_r H° = 161.5$ кДж·моль$^{-1}$; г) $\Delta_r S° = 249$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
9-27. $K_p = 1.66 \cdot 10^{-5}$.
9-28. $\Delta_r G° = 9.2$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r G = -53.52$ кДж·моль$^{-1}$; 53 и 4 молекулы АТФ.

9-29.

№	$\Delta_r G^{\circ\prime}$, ккал·моль$^{-1}$	$\Delta_r G^{\circ\prime\prime}$, ккал·моль$^{-1}$
1	+0.55	+3.28
2	–5.64	–5.64
3	–51.3	–51.3
4	–5.36	–5.36
5	–7.7	–7.7
6	+5.6	+4.3
7	–0.88	–0.88
8	–37.7	–35.9
9	–273.30	–277.67

9-30. $\Delta_r G^\circ = -7.0$ кДж·моль$^{-1}$.
9-31. $\Delta_r H^\circ = -86.0$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -239.1$ Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}.
9-32. 86 %.
9-33. $\Delta_r H^\circ = 4270$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = 4538$ Дж·моль$^{-1}$.
9-34. а) 122.9 кДж·моль$^{-1}$, б) количество нативной формы в 27 раз превышает количество денатурированной.
9-35. $\Delta_r G = -68.9$ кДж·моль$^{-1}$.
9-36. $K_a = 3.81 \cdot 10^{-3}$, $6.29 \cdot 10^{-9}$.
9-37. $\Delta_r G = -13.6$ кДж·моль$^{-1}$, равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

§ 10

10-1. $V = 12.5$ л.
10-2. 361.7 м^2.
10-3. 0.129 г.
10-4. Уравнение Фрейндлиха $V = kp^c$, $c = 0.89$, $k = 0.293$.
10-5. Уравнение Ленгмюра; $K_L = 7.3 \cdot 10^3$ л·моль$^{-1}$, $a_m = 2.6 \cdot 10^{-5}$ моль·г$^{-1}$.
10-6. $K = 1.6 \cdot 10^3$ л·моль$^{-1}$, $a_m = 6.56 \cdot 10^{-5}$ моль·г$^{-1}$.
10-7. $\theta = 0.760$, 0.856, 0.897.
10-8. $\theta = 0.875$, 0.872, 0.868 при pH = 8.7, 9.5, 10.5 соответственно.
10-9. $c = 5 \cdot 10^{-6}$ M: $\theta = 0.009$ (антрацен), 0.053 (пирен); $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M: $\theta = 0.018$ (антрацен), 0.101 (пирен).
10-10. Уравнение Арановича, $a_m = 1.14$ моль·кг$^{-1}$.
10-11. –34.5 кДж·моль$^{-1}$.
10-12. –22.5 кДж·моль$^{-1}$.
10-13. –21.5 кДж·моль$^{-1}$.
10-14. 7.5 кДж·моль$^{-1}$.
10-15. 747.1; 1029.1; 1178.6; 1318.8 м^2·г$^{-1}$.
10-16. 3.5 м^2·г$^{-1}$.
10-17. 0.52 мкмоль·м$^{-2}$, 1.63 мкмоль·м$^{-2}$.
10-18. 3.51 мкмоль·м$^{-2}$, 4.67 мкмоль·м$^{-2}$.

§ 11

11-1. 0.594.
11-2. 0.163 моль·л$^{-1}$.
11-3. 0.67.
11-4. $m^2\gamma_\pm^2$, $4m^3\gamma_\pm^3$, $m^2\gamma_\pm^2$, $27m^4\gamma_\pm^4$.
11-5. 0.00634.
11-6. $7.44 \cdot 10^{-5}$.
11-7. $a_\pm = 0.139$; $a = 3.74 \cdot 10^{-4}$.
11-8. 0.90 моль·кг$^{-1}$.
11-9. 0.320 моль·кг$^{-1}$.
11-10. 0.05 моль·кг$^{-1}$.

11-11. 0.02 моль·кг$^{-1}$.
11-12. 0.06 моль·кг$^{-1}$.
11-13. 2.73 г.
11-14. $\gamma(K^+) = 0.895$; $\gamma(Al^{3+}) = 0.367$; $\gamma(SO_4^{2-}) = 0.641$.
11-15. $\gamma(Ca^{2+}) = 0.695$; $\gamma(Cl^-) = 0.913$; $\gamma_\pm = 0.834$.
11-16. $\gamma(Ca^{2+}) = \gamma(SO_4^{2-}) = \gamma_\pm = 0.657$.
11-17. 1.4%.
11-18. $1\cdot10^4$ %.
11-19. 0.905.
11-20. $2.25\cdot10^{-9}$ моль·кг$^{-1}$.

§ 12

12-1. $5.5\cdot10^{-6}$ См·м$^{-1}$.
12-2. 138.3 См·см^2·моль$^{-1}$.
12-3. 387.9 См·см^2·моль$^{-1}$.
12-4. $2.0\cdot10^{-2}$ См·м^2·моль$^{-1}$.
12-5. $8.10\cdot10^{-6}$ моль· л$^{-1}$.
12-6. 0.319.
12-7. 0.82; 0.0028.
12-8. $3.5\cdot10^{-4}$ м·с$^{-1}$.
12-9. $5.2\cdot10^{-5}$ м·с$^{-1}$; 193 с.
12-10. 0.097.
12-11. 116.7 См·см^2·моль$^{-1}$.
12-12. 390.7 См·см^2·моль$^{-1}$; $1.75\cdot10^{-5}$.
12-13. $r = 2.0$ Å; $\lambda^0 = 2.7\cdot10^{-2}$ См·см^2·моль$^{-1}$.
12-14. 19.9 См·см^2·моль$^{-1}$; 191.1 См·см^2·моль$^{-1}$.
12-15. $\kappa = 0.1264$ См·м$^{-1}$; $x(Na^+) = 2.46$ мм; $x(Cl^-) = 3.75$ мм.
12-16. $r = 2.5$ Å; $n(H_2O) = 5$.
12-17. 0.179 моль·л$^{-1}$; $2.737\cdot10^{-4}$ См·м^2·моль$^{-1}$.
12-18. $K = 1.75\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$; pH = 5.29.
12-19. $\alpha = 0.125$; $[H^+] = 1.22\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; $\lambda^0 = 330.7$ См·см^2·моль$^{-1}$.
12-20. $K = 5.6\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; $\alpha = 0.09$; $[OH^-] = 5.6\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.

§ 13

13-1. $E° = -0.036$ В.
13-2. $1.77\cdot10^{-10}$, $1.33\cdot10^{-5}$ моль·кг$^{-1}$.
13-3. $2.63\cdot10^{-18}$, $8.70\cdot10^{-5}$ моль·кг$^{-1}$.
13-4. +0.12 В.
13-5. $1.66\cdot10^6$.
13-6. $6.75\cdot10^{-13}$.
13-7. 1.48; 49.0; $8.0\cdot10^{16}$.
13-8. 0.84.
13-9. 2.04.
13-10. На 4.5%.
13-11. 0.0296 В.
13-12. –0.4141В.
13-13. –0.187 В.
13-14. $\Delta E = +7.7$ мВ.
13-15. +1.143 В.
13-16. $\gamma_\pm = 0.756$.
13-17. $E° = 1.086$ В.
13-18. $E = 1.250$ В.
13-19. $\Delta_r G = -44.0$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r H = 53.8$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r S = 328$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

13-20. $\Delta_r H = -217$ кДж·моль$^{-1}$.
13-21. $\Delta_r S = -18.75$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
13-22. $\Delta_r G^\circ = -6.88$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r H^\circ = -21.2$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = -48.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
13-23. $\Delta_r H = -209.7$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_r S = 6.43$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
13-24. $E = 1.018$ В.
13-25. $E = 0.4910$ В.
13-26. $pH_1 = 7.37$, $pH_2 = 6.93$.
13-28. $\Delta_r G^{\circ\prime} = -28.9$ кДж·моль$^{-1}$.
13-29. $K = 3.6\cdot10^{38}$.
13-30. $\Delta_r G^{\circ\prime} = -108.4$ кДж·моль$^{-1}$; а), б) – направление процесса не изменится.

§ 14

14-1. $W = 6! / (2!2!2!) = 90$.
14-2. $\Gamma(E) = f(3N)\cdot(2mE)^{3N/2}\cdot V^N$, где $f(k)$ – объем k-мерного шара единичного радиуса: $f(k) = (2\pi)^{k/2}/k!!$ при четных k, $f(k) = 2(2\pi)^{(k-1)/2}/k!!$ при нечетных k.
14-3. 0.619.
14-4. $T = 1248$ К.
14-5. а) $\langle E\rangle = 0$; б) $\langle E\rangle = 3E/4$.
14-6. $\langle E_{эл}\rangle =$ 475 см$^{-1}$.
14-7. $\langle E_{эл}\rangle =$ 761.5 см$^{-1}$; $N_0 / N = 0.334$.
14-8. $N_0 / N = 0.701$, $N_1 / N = 0.238$.
14-9. $\langle E_{эл}\rangle =$ 129.4 см$^{-1}$.
14-10. $E_0 = 0$, $E_1 = kT\ln3$, $E_2 = kT\ln5$.
14-11. $E_\alpha - E_\beta = 1430$ Дж·моль$^{-1}$.
14-12. $E_i < \langle E\rangle$.
14-13. 337 м·с$^{-1}$.
14-14. 1200 м·с$^{-1}$.
14-15. 378 К.
14-16. 1600 м·с$^{-1}$.
14-17. 363 м·с$^{-1}$.
14-18. 0.467. Не зависит.
14-19. $\langle E_{кин}\rangle = 3kT/2$. Не равна.

§ 15

15-1. $S_m = R\ln2 = 5.76$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.
15-2. $S_m(E,V) = \text{const} + \frac{3R}{2}\ln E + R\ln V$; $E = \frac{3}{2}RT$.
15-3. $S(E,V) = \text{const} + \left(\frac{3N}{2} - 1\right)k\ln E + 3Nk\ln V \approx \text{const} + \frac{3Nk}{2}\ln E + 3Nk\ln V$.
15-4. а) $n_0 = \frac{NE-U}{E}$, $n_1 = \frac{U}{E}$. б) $S = k\left(N\ln N - n_0\ln n_0 - n_1\ln n_1\right)$.
в) $T = \dfrac{E}{\ln\left(\dfrac{NE}{U} - 1\right)}$; $T < 0$ при $\frac{NE}{2} < U < NE$.
15-5. $Q_{пост} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l$.
15-6. $T_{пост} \sim 10^{-20}$ К.

15-7. $Q = 1 + 2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, $U - U_0 = \frac{2N_A E}{2 + \exp(E/kT)}$.

15-8. $U - U_0 = 3NkT/2$; $F - U_0 = \text{const}\cdot T - (3NkT/2)\ln T - NkT\ln V - akTN^2/V$; $S = S_0 + (3Nk/2)\ln T + Nk\ln V + akN^2/V$; $p = NkT/V - aN^2kT/V^2$.

15-9. 1) $Z(T) \sim T^{\alpha}$; 2) $Z(T) \sim T^{\beta}$.

15-10. 1) $Z(V) \sim V^N$; 2) $Z(V) \sim (V-Nb)^N\cdot\exp[N^2a^2/(kTV)]$ (a и b даны в расчете на одну молекулу).

15-11. $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$; $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$.

15-12. $W = -kT\ln\frac{Z(T,V_2)}{Z(T,V_1)}$.

15-13. $Q_{пост}(O_2) = 7.51\cdot10^{30}$.

15-14. $Q_{кол}(I_2) = 4.41$.

15-15. $Q_{кол}(CO_2) = 6.77$ (основной вклад вносит колебание ω_2).

15-16. $Q_{вращ}(F_2) = 108$.

15-17. Увеличится. *Указание*: если один из двух уровней энергии увеличивается на ε, а другой на такую же величину уменьшается, то сумма по состояниям увеличивается при любом ε.

15-18. $N_0 / N = 0.795$.

15-19. а) 1.2% o-H_2 и 98.8% n-H_2; б) 49.7% o-H_2 и 50.3% n-H_2; в) 72.9% o-H_2 и 28.1% n-H_2.

15-20. а) $J = 7$, б) $J = 13$.

15-21. $T = 230$ К.

15-22. $T = hcBJ(J+1) / k$.

15-23. $\langle E_{вращ}\rangle = kT$.

15-24. $\langle E_{кол}\rangle = \frac{\omega}{\exp(\omega/kT) - 1}$.

При низких температурах $\langle E_{кол}\rangle \to \omega\exp(-\omega/kT)$, при высоких температурах $\langle E_{кол}\rangle \to kT$.

15-25. а) $E_1 = 2E_2$, $\sigma_1 = 2\sigma_2$. б) $Q_1 = 1 + 2\exp(-2\varepsilon/kT) + \exp(-4\varepsilon/kT)$,

$Q_2 = 1 + \exp(-2\varepsilon/kT) = Q_1^{1/2}$. $\langle E_1\rangle \xrightarrow{T\to\infty} 2\varepsilon$.

15-26. $Z_{конф} = V^N$.

15-27. Зависит для всех систем, кроме идеального газа.

15-28. $Z_{конф} = \frac{n!}{(n-N)!N!}b^N\cdot\exp\left[\frac{aN(N-1)}{kTV}\right]$.

15-29. Справедливо.

15-30. *Указание*. Достаточно рассмотреть систему из двух уровней.

15-31. $Q_{осц} = \frac{2\pi kT}{\omega}$.

§ 16

16-1. $S_{пост}(Cl_2) = 161.5$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-2. $S_{пост}(O_2) = 148.6$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-3. $S_{вращ}(CO) = 51.0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-4. $S_{вращ}(HBr) = 36.7$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-5. NO_2.

16-6. $S_{вращ}(O_2) = 48.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-7. $S_{вращ}(CO) = 47.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-8. $S_{вращ} = 37.3$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-9. $S_{кол}(298) = 0.543$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $S_{кол}(1273) = 8.37$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,кол}(298) = 1.99$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,кол}(1273) = 7.61$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-10. $T = 298$ К: $Q_{вращ} = 116.2$, $S_{вращ} = 47.85$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,вращ} = 8.314$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $T = 1273$ К: $Q_{вращ} = 496.5$, $S_{вращ} = 59.92$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,вращ} = 8.314$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

16-12. $T = 298$ К: $Q_{пост} = 5.54 \cdot 10^{30}$, $S_{пост} = 154.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,пост} = 12.47$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $T = 1273$ К: $Q_{пост} = 2.09 \cdot 10^{32}$, $S_{пост} = 184.3$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $C_{V,пост} = 12.47$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
16-13. $S = 154.7$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $U - U_0 = 3716$ Дж·моль$^{-1}$, $H - U_0 = 6194$ Дж·моль$^{-1}$, $F - U_0 = -42.4$ кДж·моль$^{-1}$, $G - U_0 = -39.9$ кДж·моль$^{-1}$.
16-14. S(HCl) = 182.3 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
16-15. $S = S_{пост} + S_{вращ} + S_{кол} = 266.1$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $U - U_0 = 13.4$ кДж·моль$^{-1}$, $H - U_0 = 17.6$ кДж·моль$^{-1}$, $F - U_0 = -119.7$ кДж·моль$^{-1}$, $G - U_0 = -115.5$ кДж·моль$^{-1}$.
16-16. $C_{p,m}(CO) = 7/2\ R$, $C_{p,m}(C_2H_4) = 4R$.
16-17. $C_{V,m}(HCl) = 5/2\ R$, $C_{V,m}(NO_2) = 3R$.
16-18. $C_{V,m}(H_2O) - C_{V,m}(CO_2) \sim R/2$ (H_2O – нелинейная молекула, CO_2 – линейная молекула).
16-19. $C_{V,m}(N_2O) > C_{V,m}(CO_2)$ за счет низкочастотного колебания $\nu_2 = 588$ см$^{-1}$.
16-20. $C_{V,m} = 3R$, $S_m = 3R\ln\left(\dfrac{T}{T_{кол}}\right) + 3R$.
16-21. $C_{V,эл}(NO) = 0.688$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
16-22. $S(O_2) > S(H_2)$.
16-23. $K_p = 5.50 \cdot 10^{-9}$.
16-24. $K_p = 4.27 \cdot 10^{-15}$.
16-25. $K_p = 3.81 \cdot 10^{19}$.
16-26. $K_p = 58.7$.
16-27. *Указание.* При высоких температурах отношение сумм по состояниям определяется отношением масс и приведенных масс молекул, которое равно 1.
16-28. H_2: $r_0 = 0.276$ нм, $c = 0.413$ Дж·моль$^{-1}$·нм^6;
He: $r_0 = 0.266$ нм, $c = 5.16 \cdot 10^{-2}$ Дж·моль$^{-1}$·нм^6.
16-29. $p = -\dfrac{kT}{b}\ln\left(1 - \dfrac{Nb}{V}\right) - \dfrac{aN^2}{V^2}$, $B_2 = \dfrac{Nb}{2} - \dfrac{Na}{kT}$.
16-30. $B_2(T) = \dfrac{2\pi N_A \sigma^3}{3}\left(1 - \left\{a^3 - 1\right\}\left[\exp\left(\dfrac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right]\right)$. Уравнение состояния:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3V_m}\left(1 - \left\{a^3 - 1\right\}\left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right]\right).$$

16-31. *Указание.* Продифференцируйте (16.26) по температуре.
16-33. $\Theta_i = \dfrac{K_{L,i}p_i}{1 + K_{L,1}p_1 + K_{L,2}p_2}$, $i = 1, 2$.
16-34. $\dfrac{\Theta}{1-\Theta} = K_{L,ид}\dfrac{nRT}{V}\exp\left(-\dfrac{\beta n}{V}\right) \sim K_{L,ид}p\left(1 - \dfrac{\beta p}{2RT}\right)$, где давление описывается уравнением состояния (16.25), а параметр неидеальности β относится к одному молю газа.

§ 17

17-3. а) 2; б) 3.
17-4. а) Порядок реакции; б) скорость реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент.
17-7. Может в случае сложной реакции, включающей обратимые стадии.
17-8. Прямой – в 3 раза, обратной – в 9 раз.
17-9. 2.10 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ и 3.15 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-10. 1.065 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ и 1.704 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-11. $[k_I]$ = с$^{-1}$, $[k_{II}]$ = л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, $[k_{III}]$ = л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$.
17-12. 3/2.
17-13. Второй порядок по метану, минус третий – по водороду и общий минус первый порядок.

17-14. $4.0 \cdot 10^{-5}$ бар$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-15. $r = k\left(\frac{np - p_0}{n-1}\right)^n$.
17-16. б).
17-17. $r = 2.39 \cdot 10^{-9}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-18. $k = 4.5 \cdot 10^{-5}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-19. $k = 2.0 \cdot 10^{-4}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, $r = 8.0 \cdot 10^{-6}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-20. В 6.0 раз.
17-21. $[A]_0 / [B]_0 = 2 : 1$.
17-22. $k = 7.31 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$.
17-23. $k = 1.0 \cdot 10^{-6}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-24. $r = 9.36 \cdot 10^{-6}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
17-25. а) $r_0 = k[C_{12}H_{12}O_{11}]_0 = 1.76 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$; б) $r = 1.52 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$; в) $r = 1.29 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$.
17-26. а) $r_0 = 2.50 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$; б) $r = 2.32 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$; в) $r = 2.06 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$.
17-27. а) 3/2; б) 5/2.
17-28. а) 3/2; б) 1.

§ 18

18-1. $\tau_x = -\frac{1}{k}\ln(1-x)$.
18-2. 90 мин.
18-3. Больше 197 лет.
18-4. 53.8 сут.
18-5. 15.1 ч.
18-6. а) 0.641 мг; б) 0.178 мг.
18-7. 15%.
18-8. $\tau_{1/2} = 5.70$ ч. а) $p = 501.5$ Торр; б) $p = 515$ Торр.
18-9. $c = 0.0099$ М; $\tau_{1/2} = 5.55$ лет.
18-10. $k = 0.0500$ М·с$^{-1}$; $\tau_{1/2} = 4.00$ с.
18-11. Пересекутся. Координаты точки пересечения: $(1/k, 0)$.
18-12. $p = p_0 \cdot [2 - \exp(-kt)]$. $t = \ln 2 / k$. Степень протекания – 50%.
18-13. $p = \frac{p_0}{2}\left(1 + \frac{1}{1 + p_0 kt / RT}\right)$. $t = 2RT / (p_0 k)$. Степень протекания – 2/3.
18-14. а) 0; б) 25%; в) 33.3%; г) 37.8%.
18-15. Через 1 ч: $p_A = 0.5$ бар, $p_B = 0.25$ бар, $p_{общ} = 0.75$ бар.
Через 2 ч: $p_A = 0.33$ бар, $p_B = 0.33$ бар, $p_{общ} = 0.66$ бар.
Через 3 ч: $p_A = 0.25$ бар, $p_B = 0.375$ бар, $p_{общ} = 0.625$ бар.
После окончания реакции: $p_A = 0$, $p_B = 0.5$ бар, $p_{общ} = 0.5$ бар.
18-16. а) 6.25%; б) 14%; в) 0.
18-17. Реакция первого порядка.
18-18. Через 26.3 мин.
18-19. $2.57 \cdot 10^{-4}$ с.
18-20. 3.8 мин.
18-21. 7.4 мин.
18-22. а) 4.0 мин; б) 97 с.
18-23. $k = 0.248$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. $\tau_{1/2}(A) = 42.8$ мин; $\tau_{1/2}(B) = 123$ мин.
18-24. $k = 0.302$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
$\tau_{1/2}(A) = 51.0$ мин; $\tau_{1/2}(D) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(C) = 39.0$ мин.
18-25. $k = 0.087$ сут$^{-1}$.
18-26. $k = 0.049$ М$^{-2}$·мин$^{-1}$.
18-27. $\tau_{1/2} = 25.0$ мин; $k = 2.77 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$. $Q = 214$ кДж.

18-28. а) Кривая концентрации имеет перегиб, а кривая скорости – максимум; б) кривая концентрации и кривая скорости – монотонные.

18-29. $x = a \cdot \dfrac{\exp[(p+a)\cdot kt]-1}{\exp[(p+a)\cdot kt]+\dfrac{a}{p}}$.

Максимум скорости достигается, когда $x = (a-p)/2$.

18-30. $kt = \dfrac{1}{(a+2p)^2}\ln\dfrac{(p+x)\cdot a}{(a-2x)\cdot p}+\dfrac{2x}{a\cdot(a+2p)\cdot(a-2x)}$.

Максимум скорости достигается, когда [A] = 4[P], т.е.

$a-2x = 4(p+x)$: $t_{\max} = \dfrac{1}{k\cdot(a+2p)^2}\left\{\ln\dfrac{a}{4p}+\dfrac{1}{2}-\dfrac{2p}{a}\right\}$.

18-31. $kt = \dfrac{1}{(a+p)^2}\ln\dfrac{(p+x)\cdot a}{(a-x)\cdot p}+\dfrac{x}{p\cdot(a+p)\cdot(p+x)}$.

Максимум скорости достигается, когда 2[A] = [P], т.е.

$p+x = 2(a-x)$: $t_{\max} = \dfrac{1}{k\cdot(a+p)^2}\left\{\ln\dfrac{2a}{p}-\dfrac{1}{2}+\dfrac{a}{p}\right\}$.

18-32. При $\Delta\nu = 0$, $x = 1-\exp\left(-\dfrac{kp\rho}{RT}l\right)$.

18-33. $-\left(\Delta\nu\cdot x+(1+\Delta\nu)\ln(1-x)\right) = \dfrac{kp\rho}{RT}l$.

§ 19

19-1. Второй порядок, $k = 0.040$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
19-2. $n = 3$.
19-3. $n = 2$.
19-4. $r = k\cdot[A]\cdot[B]^2$.
19-5. Второй порядок по A, первый – по B.
19-6. Первый порядок по $HgCl_2$, второй – по $C_2O_4^{2-}$.
19-7. Первый порядок по CH_3COCH_3, первый – по H^+, нулевой – по I_2.
19-8. Первый порядок по BBr_3, первый – по PBr_3, нулевой – по H_2.
$E_A = 186$ кДж·моль$^{-1}$.
19-9. Первый порядок. $k = 0.0669$ мин$^{-1}$.
19-10. Первый порядок. $k = 3.51\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$.
19-11. Первый порядок. $k = 8.60$ с$^{-1}$.
19-12. $n = 2$.
19-13. Первый порядок. $k = 0.351$ мин$^{-1}$. $\tau_{1/2} = 1.97$ мин.
19-14. Первый порядок. $k = 0.0336$ мин$^{-1}$.
19-15. Второй порядок. $k = 2.37\cdot10^7$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
19-16. Второй порядок. $k = 0.0596$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. $m(NH_4CNO) = 2.93$ г.
19-17. $n = 1$.
19-18. $n = 1.5$.
19-19. $n = 1.5$.
19-20. $n = 1.7$.
19-21. $n = -1$, $k = -0.709$ Па^2·с$^{-1}$.

§ 20

20-1. 39 °C.
20-2. 1.9.
20-3. а) 85 кДж·моль$^{-1}$; б) 920 кДж·моль$^{-1}$.
20-4. а) 349 К; б) 270 К.

20-5. 47 ч.
20-6. В первом случае.
20-7. $E_{пр} - E_{обр} = \Delta H_{пр}$.
20-8. В $a^{1.5}$ раз.
20-9. $E = E_1 + E_2 - E_3$; $A = A_1 \cdot A_2 / A_3$.
20-10. $k_1 = 4.6 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, $k_2 = 1.7 \cdot 10^{-1}$ мин$^{-1}$; $E_A = 90$ кДж·моль$^{-1}$.
20-11. 42 °C.
20-12. 17 °C.
20-13. $A = 8.00 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$.
20-14. $k = 0.47$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. $T = 481$ K.
20-15. $E_A = 214$ кДж·моль$^{-1}$, $k = 0.165$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
20-16. $E_A = 265.7$ кДж·моль$^{-1}$, $k = 52.8$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
20-17. $E_A = 150$ кДж·моль$^{-1}$, $k = 3.55 \cdot 10^{-6}$ с$^{-1}$.
20-18. а) $\tau_{1/2} = 10^{10}$ лет; б) $\tau_{1/2} = 2.2$ ч.
20-19. а) $\tau_{1/2} = 30$ с; б) $\tau_{1/2} = 0.04$ с.
20-20. $\tau_{1/2} = 23.6$ ч; $\tau_{1/2} = 4.95$ ч.
20-21. $E_A = 47.1$ кДж·моль$^{-1}$, $k = 79.0$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
20-22. $E_A = 104$ кДж·моль$^{-1}$, $k = 5.71$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
20-23. $E_2 - E_1 = 113$ кДж·моль$^{-1}$.
20-24. 306 K.
20-25. $E_{оп} = 49.6$ кДж·моль$^{-1}$.
20-26. $E_A = 96.9$ кДж·моль$^{-1}$, $A = 8.81 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, $\tau_{1/2} = 761$ с, $t = 154$ с.
20-27. $E_A = 111$ кДж·моль$^{-1}$, $A = 3.38 \cdot 10^{9}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
20-28. $E_A = -13.8$ кДж·моль$^{-1}$, $A = 3.74 \cdot 10^{8}$ см^6·моль$^{-2}$·с$^{-1}$.
20-29. а) $T = 479$ K; б) $t = 24.5$ мин.
20-30. 1) $E_{пр} = 186$ кДж·моль$^{-1}$, $A_{пр} = 9.21 \cdot 10^{13}$ см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$;
$E_{обр} = 165$ кДж·моль$^{-1}$, $A_{обр} = 1.57 \cdot 10^{14}$ см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
2) $K_{773} = 2.22 \cdot 10^{-2}$; $K_{973} = 4.35 \cdot 10^{-2}$. 3) $\Delta H_{пр} = 21.1$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta S_{пр} = -4.49$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. 4) 23.0%.

§ 21

21-2. $\tau_{1/2} = \dfrac{\ln\left[2k_1/(k_1 - k_{-1})\right]}{k_1 + k_{-1}}$.

21-3. $\tau_{1/3} = \dfrac{\ln\left[3k_1/(2k_1 - k_{-1})\right]}{k_1 + k_{-1}}$. $(k_{-1})_{min} = 2k_1$.

21-4. 3.6 с.
21-5. $k_1 = 3.09 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, $k_{-1} = 1.02 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$.
21-6. $k_1 = 6.41 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_{-1} = 1.31 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$.

21-7. $t = \dfrac{\ln\left(\dfrac{1+b}{1-b}\right) - \ln\left(\dfrac{1+a}{1-a}\right)}{2k}$ =13970 лет.

21-8. $\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(D) = \ln 2/(k_1 + k_{-1})$.
21-9. $k_1 = 5.4 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, $k_2 = 4.8 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$.
21-10. $k_1 = 0.025$ мин$^{-1}$, $k_2 = 0.014$ мин$^{-1}$, $k_3 = 0.031$ мин$^{-1}$.
21-11. $k_1 = 0.011$ мин$^{-1}$, $k_2 = 0.024$ мин$^{-1}$, $k_3 = 0.052$ мин$^{-1}$.
21-12. *Указание.* Воспользуйтесь уравнением Аррениуса в виде $E = RT^2\, d\ln k / dT$.
21-13. $E_1 - E_2 = 48.2$ кДж·моль$^{-1}$.

21-15. $[B]_{max} = a\left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}$. 1) $[B]_{max} \to (ak_1 / k_2)$. 2) $[B]_{max} \to a$.

21-16. $[B] = ak_1 t \exp(-k_1 t)$.

21-17. $[\mathrm{A}] = \frac{a}{a+b}\left[a + be^{-(a+b)kt}\right]$, $[\mathrm{B}] = \frac{b}{a+b}\left[b + ae^{-(a+b)kt}\right]$,

$\tau_{1/2}(\mathrm{A}) = \frac{1}{k(a+b)}\ln\frac{2b}{b-a}$, $\tau_{1/2}(\mathrm{B}) = \frac{1}{k(a+b)}\ln\frac{2a}{a-b}$.

21-18. 1) $m(^{239}\mathrm{Np}) = 44.5$ г, $m(^{239}\mathrm{Pu}) = 0.100$ г; 2) $m(^{239}\mathrm{Np}) = 0.276$ г, $m(^{239}\mathrm{Pu}) = 99.7$ г. $m_{\max}(^{239}\mathrm{Np}) = 96.6$ г.

21-19. 0.058 мин.

21-20. $$[\mathrm{A}] = a\cdot\frac{1-\sqrt{\frac{K}{K+4a}}\cdot\tanh\left(k_{-1}t\sqrt{\frac{K^2}{4}+Ka}\right)}{1+\sqrt{\frac{K}{K+4a}}\cdot\tanh\left(k_{-1}t\sqrt{\frac{K^2}{4}+Ka}\right)},$$

где $K = k_1 / k_{-1}$ – константа равновесия, $\tanh(x) = \frac{\exp(x)-\exp(-x)}{\exp(x)+\exp(-x)}$ – гиперболический тангенс.

21-21. $[\mathrm{A}] = a\exp(-k_1 t)$,

$[\mathrm{B}] = \frac{(k_1-k_3)\cdot a}{k_2+k_3-k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp\{-(k_2+k_3)t\}\right] + \frac{k_3\cdot a}{k_2+k_3}\left[1-\exp\{-(k_2+k_3)t\}\right]$,

$[\mathrm{C}] = a - [\mathrm{A}] - [\mathrm{B}]$. Концентрация [B] достигает максимума, если выполнено условие: $k_1 > k_3$.

21-22. *Указание.* Для решения системы дифференциальных уравнений воспользуйтесь преобразованием Лапласа.

21-23. *Указание.* Для решения системы дифференциальных уравнений воспользуйтесь преобразованием Лапласа.

21-24. а) $E_{пр} = 55.0$ кДж·моль$^{-1}$, $E_{обр} = 38.0$ кДж·моль$^{-1}$.

б) $K_{293} = 0.658$, $K_{313} = 1.028$.

в) $\Delta H_{пр} = 17.0$ кДж·моль$^{-1}$.

21-25. 9.4%.

21-26. 5.99 сут.

21-27. 630 сут.

21-29. $p_0(\mathrm{A}) / p_\infty(\mathrm{A}) = 5.86$. $\left(\frac{[\mathrm{C}]_\infty}{[\mathrm{B}]_\infty}\right)_{T=373} = 3.94$.

21-31. $[\mathrm{M}_i](t) = 1 - \left(\sum_{m=0}^{i-2}\frac{(k[\mathrm{M}]t)^m}{m!}\right)\cdot\exp(-k[\mathrm{M}]t)$. Концентрации всех промежуточных продуктов монотонно возрастают.

§ 22

22-1. $\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}k_{-2}[\mathrm{E}][\mathrm{P}]}{k_{-1}+k_2}$.

22-2. $-\frac{d[\mathrm{NO_2Cl}]}{dt} = 2k_1[\mathrm{NO_2Cl}]$.

22-3. $\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$.

22-4. $r = k_2[\mathrm{A}^*] = \frac{k_1k_2[\mathrm{A}]^2}{k_{-1}[\mathrm{A}]+k_2}$. Порядок реакции – первый при больших концентрациях, второй – при малых.

22-5. Третий порядок.

22-6. $r = k_3[\mathrm{A}^-][\mathrm{AH}] = \dfrac{k_1k_3[\mathrm{AH}]^2[\mathrm{B}]}{k_2[\mathrm{BH}^+] + k_3[\mathrm{AH}]} \approx k_1[\mathrm{AH}][\mathrm{B}]$.

22-7. $r = \dfrac{k_1k_3[\mathrm{A}][\mathrm{C}]}{k_2 + k_3[\mathrm{C}]}$.

22-8. $-\dfrac{d[\mathrm{N_2O}]}{dt} = 2k_2[\mathrm{N_2O^*}] = \dfrac{2k_1k_2[\mathrm{N_2O}][\mathrm{M}]}{k_2 + k_3[\mathrm{M}]}$.

22-9. $-\dfrac{d[\mathrm{N_2O_5}]}{dt} = 2k_2[\mathrm{NO_2}][\mathrm{NO_3}] = \dfrac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{N_2O_5}]$. *Указание.* Интермедиаты – NO и NO_3.

22-10. $-\dfrac{d[\mathrm{N_2O_5}]}{dt} = 2k_2[\mathrm{NO_2}][\mathrm{NO_3}] = \dfrac{2k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}[\mathrm{N_2O_5}]$.

22-11. $\dfrac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \dfrac{k_1}{2}[\mathrm{AH}]$.

22-12. $\dfrac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = \left(\dfrac{k_1k_2k_3}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_4}]^{3/2}$.

22-13. $\dfrac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = k_2\left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3Br}]^{3/2} + k_1[\mathrm{CH_3Br}]$.

22-14. $-\dfrac{d[\mathrm{R_2}]}{dt} = k_1[\mathrm{R_2}] + k_2\left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{R_2}]^{3/2}$.

22-15. $\dfrac{d[\mathrm{CH_4}]}{dt} = k_2\left(\dfrac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$,

$-\dfrac{d[\mathrm{CH_3CHO}]}{dt} = k_1[\mathrm{CH_3CHO}] + k_2\left(\dfrac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$.

22-16. $\dfrac{d[\mathrm{C_2H_4}]}{dt} = \left(\dfrac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{C_2H_6}]$.

22-17. $\dfrac{d[\mathrm{C_2H_4}]}{dt} = k_1[\mathrm{C_2H_6}]$.

22-18. $\dfrac{d[\mathrm{C_4H_{10}}]}{dt} = k_1[\mathrm{C_2H_6}] + k_3\left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{C_2H_6}]^{3/2}$.

22-19. $\dfrac{d[\mathrm{C_2Cl_6}]}{dt} = k_1[\mathrm{Cl_2}] + k_3\left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{Cl_2}]^{3/2}$.

22-20. $\dfrac{d[\mathrm{COCl_2}]}{dt} = \dfrac{k_3k_5\left(\dfrac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}[\mathrm{CO}][\mathrm{Cl_2}]^{3/2}}{k_4 + k_5[\mathrm{Cl_2}]}$.

22-21. $2NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ (медл.), $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (быстро).

22-22. а) 3; б) 4.

22-23. Совместим.

22-24. $\dfrac{d[\mathrm{CH_3Br}]}{dt} = \dfrac{k_2k_3\left(\dfrac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{3/2}[\mathrm{CH_4}]}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \approx \dfrac{k_2k_3\left(\dfrac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{3/2}[\mathrm{CH_4}]}{k_3[\mathrm{Br_2}]_0}$.

В начале реакции $\frac{d[CH_3Br]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}[CH_4]$,

в конце реакции – $\frac{d[CH_3Br]}{dt} = \frac{k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{3/2}[CH_4]}{k_4[HBr]}$.

22-25. Совместим, если $k_2 \approx k_3$.

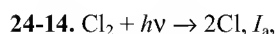
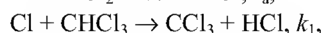
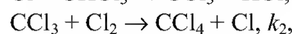
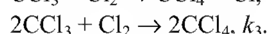
22-26. $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$; $E = E_1 + E_2 - E_{-1}$.

§ 23

23-2. а) $k_2[B] >> k_{-1}$; б) $k_2[B] << k_{-1}$.
23-3. В $9.15 \cdot 10^5$ раз.
23-6. $E_A = \text{const} - \alpha\Delta G$.
23-7. $E = 71 + 0.59\Delta H$.
23-8. $\alpha = \frac{abR}{a+b}$, $\beta = \frac{a}{a+b}$.
23-9. $4 \cdot 10^{-5}$ с.
23-12. $\tau = \frac{1}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]_0}$.
23-13. $r_{max} = 1.52 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
23-14. $K_M = 4.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.
23-15. $K_M = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л$^{-1}$.
23-16. $K_M = 4.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л$^{-1}$; $r_{max} = 4.4 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
23-17. $K_M = 8.3 \cdot 10^{-2}$ моль·л$^{-1}$; $r_{max} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
23-18. $K_M = 4.7 \cdot 10^{-2}$ моль·л$^{-1}$; $r_{max} = 5.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.
23-19. $K_M = 8.19 \cdot 10^{-2}$ М, $r_{max} = 6.36 \cdot 10^{-6}$ М·с$^{-1}$.
23-20. $K_M = 1.38 \cdot 10^{-3}$ М, $r_{max} = 6.90 \cdot 10^{-7}$ М·с$^{-1}$.
23-21. $K_M = 1.45 \cdot 10^{-2}$ М, $r_{max} = 1.35 \cdot 10^{-6}$ М·с$^{-1}$.
23-22. $[I] = 2.6 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.
23-23. $r_0 = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{K_M + [E]_0}$.
23-24. $r_{max} = \frac{k_2k_3[E]_0}{k_2 + k_{-2} + k_3}$, $K_M = \frac{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3}{k_1(k_2 + k_{-2} + k_3)}$.
23-25. При конкурентном ингибировании прямые пересекаются на оси ординат (r_{max} одинакова), при неконкурентном ингибировании – на оси абсцисс (K_M одинакова).
23-26. При конкурентном ингибировании прямые пересекаются на оси ординат (r_{max} одинакова), при неконкурентном ингибировании прямые параллельны друг другу (K_M одинакова).
23-27. $r_{max_{eff}} = \frac{r_{max}}{1 + [I]_0/K_2}$, $K_{M_{eff}} = K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_1}\right) \Big/ \left(1 + \frac{[I]_0}{K_2}\right)$.
23-28. $r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S] + \frac{[S]^2}{K_S}}$.
23-29. 384 с.
23-30. $r_{max_{eff}} = \frac{r_{max}}{1 + \frac{[I]_0}{K}}$, $K_{M_{eff}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K}}$.

23-31. [S] = $1.0\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.
23-32. [I] = $4.0\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.
23-33. $K_I = 6.2\cdot10^{-4}$ М.
23-34. Полное неконкурентное ингибирование; $K_I = 2.2\cdot10^{-5}$ М.
23-35. Одна кинетическая кривая на начальном участке выпуклая, а другая – вогнутая.
23-36. $r = \dfrac{k_1 K_{L,S} p_S}{K_{L,P} p_P}$, общий порядок – нулевой, $E = E_{\text{гет.ист.}} + \Delta H_{\text{адс}} + \Delta H_{\text{дес}}$.
23-37. В случае сильной адсорбции любого из субстратов или продукта.
23-38. $r = \dfrac{k_1 k_2}{k_{-1}} K_{L,CO} (K_{L,O_2})^{1/2} \dfrac{p_{CO}(p_{O_2})^{1/2}}{\left(1 + K_{L,CO} p_{CO} + K_{L,O_2} p_{O_2} + K_{L,CO_2} p_{CO_2}\right)^{3/2}}$.

§ 24

24-1. $\lambda = 953$ нм, $\nu = 3.15\cdot10^{14}$ с$^{-1}$.
24-2. $E_{\text{кин}} = 63$ ккал·моль$^{-1}$.
24-3. $\varphi = 2$.
24-4. $\varphi = 0.167$.
24-5. 553 фотона.
24-6. 100 т.
24-7. 60 ккал.
24-8. $3.27\cdot10^{18}$.
24-9. $5.98\cdot10^{17}$.
24-10. $\varphi = 1.79$.
24-11. $I_f = k_f I / (k_f + k_r + k_q\cdot[Q])$. $\varphi = \dfrac{k_r}{k_r + k_f + k_q[Q]}$.
24-12. $\dfrac{d[HBr]}{dt} = \dfrac{2k_1 (I/k_4)^{1/2} [H_2][Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$.
24-13. а) $\dfrac{d[C_2H_5Br]}{dt} = \dfrac{k_1 (I/k_3)^{1/2} [C_2H_6]}{[M]^{1/2}}$; б) $\dfrac{d[C_2H_5Br]}{dt} = \dfrac{2k_1 I}{k_4}[C_2H_6]$.
24-14. 
$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$, I_a,

$Cl + CHCl_3 \rightarrow CCl_3 + HCl$, k_1,

$CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl$, k_2,

$2CCl_3 + Cl_2 \rightarrow 2CCl_4$, k_3.
24-16. $E_{\text{акт}}$(*цис*→*транс*) = 178.2 кДж·моль$^{-1}$, $E_{\text{акт}}$(*транс*→*цис*) = 187.8 кДж·моль$^{-1}$.
ω(*транс*) = 0.854, ω(*цис*) = 0.146. λ(*транс*) = 294 нм; λ(*цис*) = 280 нм.
а) 35%; б) 46.5%; в) 9%.

§ 25

25-1. а) $3.15\cdot10^{9}$ с$^{-1}$; б) $6.3\cdot10^{9}$ с$^{-1}$; в) $5.1\cdot10^{31}$ л$^{-1}$·с$^{-1}$.
25-2. $k = 1.3\cdot10^{11}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
25-3. $P = 0.44$.
25-4. $P = 2.2\cdot10^{-3}$.
25-5. $P = 1.22\cdot10^{-9}$.
25-6. $E_A = 183$ кДж·моль$^{-1}$.
25-7. $k_{\text{расч}} = 1.07\cdot10^{-6}$ с$^{-1}$. Необходимо учесть внутренние степени свободы (поправка Хиншельвуда).
25-8. $1.69\cdot10^{-9}$. $d = 0.74$ нм.
25-9. $E_A = 80.6$ кДж·моль$^{-1}$, $E_{\text{оп}} = 81.8$ кДж·моль$^{-1}$.
25-10. $k_1 = 8.80\cdot10^{-8}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$; $p_{1/2} = 13000$ атм.

25-11. $f = 8$.
25-12. $\tau_{1/2} = 10.6$ мин.
25-13. При низких температурах $k(T) \sim T^{-1}\cdot\exp(-E_0/RT)$, при высоких $k(T) \sim T^{2}\cdot\exp(-E_0/RT)$.
25-14. При низких температурах $k(T) \sim T\cdot\exp(-E_0/RT)$, при высоких $k(T) \sim \exp(-E_0/RT)$.
25-15. При низких температурах $k(T) \sim \exp(-E_0/RT)$, при высоких $k(T) \sim T\cdot\exp(-E_0/RT)$.
25-16. Линейную.
25-17. Нелинейную.
25-18. $E_0 = E_{оп} + 2RT = 9.5$ ккал·моль$^{-1}$.
25-19. $E_{оп} = E_0 - RT$ при низких температурах.
25-20. $P = \left(\frac{q_{кол}}{q_{вращ}}\right)^3 \sim 10^{-3}$.
25-21. $E_0 = 238$ кДж·моль$^{-1}$.
25-22. $\Delta S^{\neq} = 18.0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
25-23. $\Delta H^{\neq} = 35.1$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta S^{\neq} = 58.9$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
25-24. $\Delta H^{\neq} = 23.7$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta S^{\neq} = -35.4$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
25-25. $\Delta S^{\neq} = -42.6$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
25-26. $\Delta S^{\neq} = -10.9$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 214$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta G^{\neq} = 219$ кДж моль$^{-1}$.
25-27. $k = 4.03\cdot10^{-8}$ с$^{-1}$, $\Delta S^{\neq} = -4.15$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
25-28. $\Delta S^{\neq} = -17.6$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 196.6$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta G^{\neq} = 204.9$ кДж моль$^{-1}$.
25-29. $\Delta S^{\neq} = -50.7$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 3.35$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta G^{\neq} = 23.6$ кДж моль$^{-1}$.
25-30. $\Delta S^{\neq} = -102$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 33$ кДж моль$^{-1}$.
25-31. $\Delta S^{\neq} = -94.8$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 173.1$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta G^{\neq} = 248.9$ кДж моль$^{-1}$, $P = 10^{-5}$.
25-32. $\Delta S^{\neq} = -49$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 106$ кДж моль$^{-1}$.
25-33. $\Delta S^{\neq} = -81.4$ Дж моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

§ 28

28-1. $1+\sqrt{6} < r < 3.54$.
28-2. Возможно от одного до трех стационарных состояний.
28-3. Возможные типы стационарных состояний: устойчивый узел, устойчивый фокус, центр, неустойчивый фокус, неустойчивый узел.
28-4. См. литературу к главе 6: [1], с. 411.

ЛИТЕРАТУРА

ГЛАВА 1

1. *Полторак О.М.* Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.
2. *Эткинс П.* Физическая химия. – М.: Мир, 1980. Т. 1, гл. 1 – 6. *Atkins P.* Physical Chemistry. 5th edition. – Oxford Univ. Press, 1994, ch. 1 – 5. 6th edition. – Oxford Univ. Press, 1998.
3. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
4. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
5. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. – М: Изд-во МГУ, 1987.
6. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
7. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953.
8. *Гуггенгейм Э.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.-М.: Госхимиздат, 1941.
9. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. 2-е изд. – М.: Едиториал УРСС, 2002.
10. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. – М.: Госхимиздат, 1962.
11. *Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е.* Реальные газы. – М.: Хим. ф-т МГУ, 1998.
12. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
13. *Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г.* Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1973.

ГЛАВА 2

1. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
2. *Эткинс П.* Физическая химия. – М.: Мир, 1980. 5th edition. – Oxford Univ. Press, 1994, ch. 6 – 9. 6th edition. – Oxford Univ. Press, 1998.
3. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
4. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. – М: Изд-во МГУ, 1987.
5. *Герасимов Я.И., Гейдерих В.А.* Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ, 1983.
6. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. – М.: Изд-во МГУ, 1983.
7. *Морачевский А.Г.* Термодинамика равновесия жидкость – пар. – Л.: Химия, 1989.
8. *Нечаев В.В.* Основы прикладной термодинамики. Фазовые равновесия. – М.: МИФИ, 2002.
9. *Рехардский М.В., Егоров А.М.* Термодинамика биотехнологических процессов. – М: Изд-во МГУ, 1992.
10. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. – М.: Высшая школа, 1974.
11. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
12. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976.
13. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980.
14. *Alberty R.A., Silbey R.J.* Physical Chemistry. 2th edition. – Wiley, 1997.
15. Сборник примеров и задач по физической химии. – СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2002.
16. *Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А.* Задачи по химической термодинамике. – М.: Химия, 2001.

ГЛАВА 3

1. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
2. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. – М.: Химия, 2001.
3. *Кузнецова Е.М. и др.* Физическая химия в вопросах и ответах. – М.: Изд-во МГУ, 1981.
4. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
5. Сборник задач по теоретической электрохимии / под ред. Кукоза Ф.И. – М.: Высшая школа, 1982.
6. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976.
7. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976.

ГЛАВА 4

1. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976, гл. 5.
2. *Эткинс П.* Физическая химия. – М.: Мир, 1980. Т. 2, гл. 20 – 21.
3. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
4. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. Ландсберга П. – М.: Мир, 1974.
5. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982.
6. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. – М.: Мир, 1976.
7. *Хуанг К.* Статистическая механика. – М.: Мир, 1966.

ГЛАВА 5

1. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976.
2. *Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.* Кинетика химических реакций. – М.: Изд-во МГУ, 1995.
3. *Эткинс П.* Физическая химия. – М.: Мир, 1980. Т. 2, гл. 26, 27. *Atkins P.* Physical Chemistry. 5^{th} edition. - Oxford Univ. Press, 1994, ch. 25 – 27.
4. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
5. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
6. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Высшая школа, 1976.
7. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. - М.: Мир, 1980.
8. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: Изд-во МГУ, 1976.
9. *Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г.* Биокинетика. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 1999.
10. *Керридж Д., Типтон К.* Биохимическая логика. – М.: Мир, 1974.
11. Сборник вопросов и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1979.
12. *Фок Н.В., Мельников М.Я.* Сборник задач по химической кинетике. – М.: Высшая школа, 1982.
13. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. – М.: Мир, 1968.
14. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1975.
15. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1964.
16. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. – М.: Изд-во МГУ, 1961.
17. *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции. – М.: Мир, 1975.
18. *Бучаченко А.Л.* Химия как музыка. – М.: Нобелистика, 2004.

ГЛАВА 6

1. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002.

2. *Агеев Е.П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.

3. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. – М.: Мир, 1988.

4. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. – М.: Мир, 1990; М.: Эдиториал УРСС, 2003.

5. *Николис Дж.* Динамика иерархических систем. – М.: Мир, 1989.

6. *Баблоянц А.* Молекулы, динамика и жизнь. Введение в самоорганизацию материи. – М.: Мир, 1990.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Pr. by I.Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu. IUPAC, Physical Chemistry Division, Commission on physicochemical symbols, terminology and units. Blackwell Science, 1993.

2. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. – СПб.: Специальная Литература, 1998.

3. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. – М.: Наука, 1984.

4. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике. – М.: Наука, 1986.

5. *Мышкис А.Д.* Лекции по высшей математике. – М.: Наука, 1967.

6. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.

7. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике (для научных работников и инженеров). – М.: Наука, 1974.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ